

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**PREPARATION, CARACTERISATION ET ETUDE
DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE
NANOCOMPOSITES A BASE D'HETEROJONCTION
DE CdS/CuS**

Par

Karima MOUSSAOUI

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U.S.D., Blida	Président
M. KREA	Professeur, U.Y.F., Médéa	Examineur
A. HADJ-ZIANE ZAFOUR	Maître de conférences A, U.S.D., Blida	Examinatrice
H. BOUTOUMI	Maître de conférences A, U.S.D., Blida	Examineur
H. KHALAF	Professeur U.S.D., Blida	Rapporteur,
B. DAMARDJI	Maître de conférences B, U.S.D., Blida	Invité

Blida, Juin 2013.

RESUME

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique du photocatalyseur sulfure de cadmium CdS, des nanocomposites à base d'hétérojonction de sulfure de cadmium et sulfure de cuivre à différents rapports, ont été préparés par la méthode solvothermique dans l'éthylène glycol à 120 °C. La caractérisation des nanocomposites préparés par : diffraction des rayons X (DRX), nous a montré la présence des nanocomposites Hét-CdS/CuS sous la phase cristalline cubique, la microscopie électronique à balayage MEB a été aussi utilisée. Le colorant bleu de méthylène a été utilisé comme un composé modèle pour tester l'activité photocatalytique des catalyseurs sous irradiation UV-Vis, les meilleurs résultats sont obtenus par le nanocomposite Hét-CdS/CuS(98/2). Nous avons étudié aussi l'effet de certains paramètres influençant la vitesse de photodégradation tels que: la concentration du colorant, la concentration du photocatalyseur et le pH de la solution. L'influence de la température de synthèse du photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2), et la puissance de calcination sous irradiation d'un four à micro-ondes a été aussi étudiée. L'utilisation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) confirme que le degré de la réaction est égal à 1.

ABSTRACT

In order to improve the photocatalytic activity of the photocatalyst cadmium sulfide CdS, a nanocomposites based heterojunction of cadmium sulfide and copper sulfide at different reports were prepared by the solvothermal method in ethylene glycol at 120 °C. The characterization of nanocomposites prepared by: X-ray diffraction (XRD) showed the presence of nanocomposites Hét-CdS/CuS in the cubic crystalline phase, the scanning electron microscopy SEM was also used. The methylene blue dye was used as a model compound to test the photocatalytic activity of the catalysts under UV-Vis irradiation. The best results are achieved by the nanocomposite Hét-CdS/CuS(98/2). We studied the effect of some parameters influencing the rate of photodegradation such as dye concentration, photocatalyst concentration and the pH of the solution. The influence of synthesis temperature of the photocatalyst Hét-CdS/CuS(98/2), and the power of calcination under microwave irradiations was also studied. The use of the kinetic model of Langmuir-Hinshelwood (L-H) confirms that the degree of the reaction is equal to 1.

ملخص

بهدف تحسين فعالية التحفيز الضوئي للمحفز الضوئي كبريت الكاديوم Cds، أعدت مركبات نانومترية على أساس دمج كبريت الكاديوم و كبريت النحاس بنسب مختلفة، حضرت المركبات في جلايكول الإيثيلين في درجة حرارة 120 °C. دراسة خصائص المركبات النانومترية المحضرة بتوهج الأشعة السينية، بينت الحالة البلورية المكعبة للمركبات Hét-CdS/CuS، تم كذلك استخدام المجهر الإلكتروني للمسح. استخدم الملون أزرق الميثيلان كمركب نموذجي لاختبار فعالية التحفيز الضوئي للمركبات تحت الإضاءة، و قد تحققت أفضل النتائج من قبل المحفز الضوئي Hét-CdS/CuS(98/2). درسنا تأثير بعض العوامل على سرعة التفكك الضوئي مثل تركيز الملون، تركيز المحفز الضوئي والأس الهيدروجيني للمحلول. وقد درسنا أيضا تأثير درجة الحرارة لتحضير المحفز الضوئي Hét-CdS/CuS(98/2)، و قوة التكليس بأشعة الميكروويف. سمح لنا استخدام النموذج الحركي لنغمير – إنشلوود (ل - إ) بتحديد مدى مطابقته للنتائج التجريبية.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA au sein du Laboratoire de Génie Chimique, au niveau du Département de Chimie Industrielle.

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur H. KHALAF, à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, d'avoir accepté de m'encadrer, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et sincère gratitude, ses remarques pertinentes m'ont été très précieuses.

Je remercie profondément le professeur A. AOUABED, à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, qu'il m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury: Madame A. HADJ ZIANE-ZAFOUR, maître de conférences A à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, Monsieur H. BOUTOUMI, maître de conférences A à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, Monsieur B. DAM ARDJI, maître de conférences B à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, et Monsieur M. KREA, Professeur à l'université YAHIA FARES de MEDEA, d'avoir l'honneur de juger ce travail.

Un immense merci à mon très cher fiancé R. IKRELEF, pour son aide à la réalisation des analyses : DRX, et MEB. Et d'avoir toujours été là à mes côtés, de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de mon mémoire.

Merci du fond de cœur à Monsieur ACOUCHE, Ingénieur au laboratoire de l'université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, pour leur aide à la réalisation des analyses DRX.

Je voudrais également remercier Monsieur B. Ouhalima, Ingénieur au laboratoire d'analyse physico-chimique de département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, pour leur aide.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'équipe de recherche du laboratoire de génie chimique de département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA.

Une grande part de mes remerciements va à mes parents, mon frère, mes sœurs, et mes tantes pour leur soutien précieux au cours de mon travail.

Enfin, que toutes personnes ayant m'aidé pour l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE 1 : LES COLORANTS SYNTHETIQUES	18
1.1. Introduction.....	18
1.2. Les colorants synthétiques.....	18
1.2.1. Définition.....	18
1.2.2. Généralités.....	19
1.3. L'utilisation et l'application des colorants.....	20
1.4. Classification des colorants.....	21
1.4.1. Classification chimique.....	21
1.4.2. Classification tinctoriale.....	21
1.5. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement.....	22
1.6. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile.....	22
1.7. Application de la photocatalyse pour la dégradation des colorants.....	23
1.8. Conclusion	25
CHAPITRE 2: PHOTOCATALYSE HETEROGENE	26
2.1. Introduction.....	26
2.2. Photocatalyse hétérogène.....	27
2.2.1 Principe de la photocatalyse.....	27
2.3. Dopage.....	30
2.3.1. Semi-conducteurs composites (Hétérojonction).....	31
2.3.2 .Ajout d'un métal noble.....	34
2.3.3. Dopage par un métal de transition.....	35
2.3.4. Utilisation d'un sensibilisateur.....	35
2.4. Modèle cinétique usuel.....	36
2.5. Avantage et inconvénients de la photocatalyse.....	37

2.6. Conclusion	38
CHAPITRE 3: LE SULFURE DE CADMIUM.....	39
3.1. Introduction.....	39
3.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.....	39
3.3. Propriétés photocatalytique de CdS.....	40
3.4. Exemples de synthèse de CdS.....	41
3.4.1. Sulfure de cadmium sous différente forme.....	41
3.4.2. Sulfure de cadmium immobilisé sur différents supports.....	43
3.4.3. Sulfure de cadmium dopé.....	45
3.5. Sulfure de cuivre.....	47
3.6. Semi-conducteurs couplés (Hétérojonction).....	48
3.7. Conclusion.....	50
CHAPITRE 4: MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	51
4.1. Introduction.....	51
4.2. Présentation des produits et appareils.....	51
4.2.1. Produits.....	51
4.2.2. Appareillages.....	51
4.3. Préparation des photocatalyseurs.....	52
4.3.1. Préparation des photocatalyseurs CdS et CuS.....	52
4.3.2. Préparation des photocatalyseurs Hét-CdS/CuS.....	52
4.3.3 Préparation de photocatalyseur surfa-CdS/CuS(98/2).....	54
4.3.4 Préparation de photocatalyseur Ultra-CdS/CuS(98/2).....	54
4.4. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs.....	54
4.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	54
4.4.2. Microscopie électronique à balayage.....	55
4.5. Méthode d'analyse des solutions.....	56
4.5.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis).....	56
4.5.2. Courbe d'étalonnage.....	57
4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	58
4.6.1. Description du photoréacteur.....	58
4.6.2. Choix du colorant.....	59
4.6.3. Photolyse du colorant.....	59
4.6.4. Cinétique d'adsorption de colorant sur les catalyseurs.....	60

4.6.5. Activité photocatalytique des catalyseurs.....	60
4.6.6. Effet des paramètres opérationnels.....	61
4.6.6.1. Effet de la température de synthèse.....	61
4.6.6.2. Effet de la puissance de calcination.....	61
4.6.6.3. Effet de la concentration en catalyseur.....	61
4.6.6.4. Effet de la concentration en polluant.....	62
4.6.6.5. Effet du pH de la solution.....	62
4.6.6.6. Effet de la dispersion par ultrason.....	62
4.7. Etude cinétique de dégradation photocatalytique.....	62
CHAPITRE 5: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	64
5.1. Introduction.....	64
5.2. Résultats de caractérisation.....	64
5.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	64
5.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
5.3. Tests photocatalytiques.....	73
5.3.1. Test de photolyse.....	73
5.3.2. Cinétique d'adsorption du colorant.....	74
5.3.3. Test de photodégradation du colorant.....	79
5.3.3.1. Activité photocatalytique des catalyseurs.....	79
5.3.3.2. Effets des paramètres opérationnels.....	86
5.4. Cinétique de dégradation photocatalytique.....	102
CONCLUSION.....	109
APPENDICES.....	112
A: LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS.....	112
B : FOUR MICRO-ONDE	115
C : COURBE D'ETALONNAGE	116
REFERENCES.....	117

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron/trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et (e) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO ₂ respectivement.	28
Figure 2.2	Excitation d'un matériau composite à base de TiO ₂ par irradiation d'un seul semi-conducteur sous la lumière visible.	32
Figure 2.3	Excitation des deux semi-conducteurs dans un composite à base de TiO ₂ .	33
Figure 2.4	Fonctionnement d'un photocatalyseur modifié par ajout de métaux.	35
Figure 3.1	Potentiels et largeur de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1.	40
Figure 3.2	Image MET des minces extrémités des nanotiges CdS.	42
Figure 3.3	Images MEB des nanostructures CdS sous forme des fleurs (flowerlike).	43
Figure 3.4	Schéma montrant le transfert des électrons photogénérés dans le semi-conducteur vers le co-catalyseur métallique pour la réduction de H ₂ . D et D ⁺ représentent un donneur d'électrons et sa forme oxydée, respectivement.	46
Figure 4.1	Spectre UV-Vis de BM (10 mg.l ⁻¹) montrant la longueur d'onde maximale d'absorption.	57
Figure 4.2	Schéma de photoréacteur.	58
Figure 5.1	Diffractogrammes DRX : (A) CdS, (B) CuS.	65
Figure 5.2	Diffractogrammes DRX des nanocomposites : (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) CuS.	67

Figure 5.3	Diffractionnogrammes DRX des nanocomposites :(a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10),(e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30).	69
Figure 5.4	Diffractionnogrammes DRX de photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) synthétisés à différentes températures.	69
Figure 5.5	Micrographes MEB à trois agrandissements de : (A) CdS, (B) Hét-CdS/CuS(98/2), (C) Hét-CdS/CuS(95/5), (D) Hét-CdS/CuS(80/20), et (E) CuS.	71
Figure 5.6	Micrographes MEB à deux agrandissements du photocatalyseur Surfa-CdS/CuS(98/2).	72
Figure 5.7	Photolyse du colorant BM (10 mg.l^{-1}) sous irradiation UV-Vis.	73
Figure 5.8	Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps en présence des différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20),(f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) Hét-CdS/CuS(30/70), (i) Hét-CdS/CuS(10/90), (j) CuS.	77
Figure 5.9	Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps en présence des différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) Hét-CdS/CuS(98/2), (b) Ultra-CdS/CuS(98/2), (c) surfa-CdS/CuS(98/2).	77
Figure 5.10	Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.	78
Figure 5.11	Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), calciné à différentes puissance.	78
Figure 5.12	Le transfert de charge entre le CuS et le CdS en hétérojonction sous la lumière UV-Vis.	80

Figure 5.13	Taux de photodégradation de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$): (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) Hét-CdS/CuS(30/70), (i) Hét-CdS/CuS(10/90), (j) CuS.	83
Figure 5.14	Taux de photodégradation de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$): (a) Hét-CdS/CuS(98/2), (b) Ultra-CdS/CuS(98/2), (c) surfa-CdS/CuS(98/2).	83
Figure 5.15	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).	84
Figure 5.16	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par différents nanocomposites Hét-CdS/CuS ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).	85
Figure 5.17	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par les nanocomposites CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), préparés par différentes méthodes.	85
Figure 5.18	Taux de photodégradation de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.	88
Figure 5.19	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur : Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.	88
Figure 5.20	Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), calciné à différentes puissances.	90
Figure 5.21	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$); calciné à différentes puissances.	90
Figure 5.22	Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS (98/2).	93

Figure 5.23	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).	93
Figure 5.24	Taux de photodégradation du colorants BM à différentes concentrations en fonction du temps, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).	96
Figure 5.25	Spectres UV-Vis de décoloration de BM à différentes concentrations, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS (98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).	96
Figure 5.26	Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS (98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) à différents pH.	99
Figure 5.27	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), à différents pH.	99
Figure 5.28	Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS (98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersé et non dispersé.	101
Figure 5.29	Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersés et non dispersés.	101
Figure 5.30	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) Hét-CdS/CuS(30/70), (i) Hét-CdS/CuS(10/90), (j) CuS.	103
Figure 5.31	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) Hét-CdS/CuS (98/2), (b) Ultra-CdS/CuS (98/2), (c) surfa-CdS/CuS (98/2).	103
Figure 5.32	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$)	104

	synthétisé à différentes températures.	
Figure 5.33	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) calciné à différentes puissances.	104
Figure 5.34	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).	105
Figure 5.35	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM à différentes concentrations par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).	105
Figure 5.36	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) à différents pH.	106
Figure 5.37	Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersé et non dispersé.	106
Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	19
Tableau 1.2	Couleurs absorbées et reçues en fonction de la longueur d'onde.	20
Tableau 1.3	classification des colorants.	21
Tableau 1.4	Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène.	24
Tableau 2.1	Classification des procédés d'oxydations avancées.	27
Tableau 4.1	Les différents rapports du photocatalyseur Hét-CdS/CuS.	53
Tableau 4.2	Caractéristiques de bleu de méthylène.	59
Tableau 5.1	Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).	75
Tableau 5.2	Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour les nanocomposites CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisés par différentes méthodes.	75
Tableau 5.3	Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.	76

Tableau 5.4	Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l ⁻¹) pour le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l ⁻¹), calciné à différentes puissances.	76
Tableau 5.5	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg. l ⁻¹) par différents nanocomposites(0,40 g. l ⁻¹).	82
Tableau 5.6	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg. l ⁻¹) par les nanocomposites CdS/CuS(98/2) (0,40 g. l ⁻¹), préparés par différentes méthodes.	82
Tableau 5.7	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l ⁻¹) par le photocatalyseur Hét- CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l ⁻¹) synthétisé à différentes températures.	86
Tableau 5.8	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l ⁻¹) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l ⁻¹) calciné à différentes puissances.	89
Tableau 5.9	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l ⁻¹), par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).	91
Tableau 5.10	Taux de dégradation du colorant BM à différentes concentrations, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l ⁻¹).	94
Tableau 5.11	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l ⁻¹), par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l ⁻¹), à différents pH.	97
Tableau 5.12	Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l ⁻¹), par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l ⁻¹), dispersé et non dispersé.	100
Tableau 5.13	Valeurs de k _{app} et R ² des essais de la cinétique du modèle (L-H), pour les différents nanocomposites Hét- CdS/CuS.	107
Tableau 5.14	Valeurs de k _{app} et R ² des essais de la cinétique du modèle (L-H), pour les différents nanocomposites Hét-CdS/CuS (98/2), Surfa-CdS/CuS(98/2) et Ultra-CdS/CuS(98/2).	107
Tableau 5.15	Valeurs de k _{app} et R ² des essais de la cinétique du modèle (L-H), à différents paramètres opérationnels.	108

INTRODUCTION

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, de la production, la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, du prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradables. Des directives de Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement algérien (MATE), obligent tous les industriels à réduire fortement aussi bien les émissions atmosphériques que les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Il ya plus de 100.000 colorants disponibles dans le commerce avec une production annuelle plus de 70.000 tonnes, dont 15% est perdu lors de processus de teinture [1]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement biodégradables.

Le traitement par photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau, et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température. Contrairement aux procédés physiques (la coagulation, la floculation ou l'adsorption) consistant simplement en un transfert de polluants du milieu aqueux à un autre milieu, la photocatalyse hétérogène les élimine donc totalement. Le sulfure de cadmium CdS est un photocatalyseur utilisé dans ce but. Cette technique nous semble très attractive à développer.

La réalisation de la photocatalyse sous irradiation de la lumière visible, comporte l'application de semi-conducteur avec bande interdite relativement étroite. Le CdS et certains autres semi-conducteurs chalcogénures ont montré une grande perspective de la lumière visible induite photocatalyse. Avec une bande

interdite appropriée (2,4 eV), le CdS acquiert une bonne réponse au spectre solaire, et présente des propriétés photophysico-chimiques importantes pour : la dissociation de l'eau, les cellules solaires, la synthèse photocatalytique, ainsi que pour l'élimination photocatalytique des polluants organiques [2]. Cependant, le CdS présente un fort taux de recombinaison des charges photogénérées électron/trou, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [3].

Pour cela, une approche peut être envisagée : Associer le CdS à un autre composé qui absorbe aussi dans le visible, dans ce cas, le mécanisme de la photocatalyse est réparti sur les deux semi-conducteurs. Les électrons et les trous photogénérés par les deux semi-conducteurs, vont injecter de l'un à l'autre pour former une séparation spatiale entre les électrons et les trous.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de combiner au CdS, le semi-conducteur sulfure de cuivre CuS, formant ainsi une hétérojonction (CdS/CuS) à différents rapports.

Notre choix est porté sur ce semi-conducteur (CuS) à cause de sa bande interdite étroite (1,75 eV), ce qui montre d'excellentes propriétés de catalyse et de photoluminescence [4], et de sa simplicité de méthode de préparation, il a été largement utilisé dans de nombreux domaines. L'hétérojonction (CdS/CuS) offre la possibilité d'avoir une bonne absorption de la lumière visible, et d'améliorer la séparation électron/trou. Ce qui améliore l'activité photocatalytique.

Ces nanocomposites ainsi obtenus sont testés pour la photodégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV-Vis.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui traite les thèmes suivants :

- le premier chapitre, est un aperçu sur les colorants, et quelques travaux récents de dégradation de ces derniers par photocatalyse hétérogène.
- Le deuxième chapitre comprend la photocatalyse hétérogène.

- Et le troisième chapitre inclure les travaux les plus récents sur le semi-conducteur sulfure de cadmium, et résume les différentes méthodes utilisées pour améliorer l'activité photocatalytique de ce dernier.

La deuxième partie, concerne la partie expérimentale, comprend :

- Produits et matériels utilisés, le procédé de préparation des photocatalyseurs, ainsi que les méthodes d'analyse.
- Préparation des photocatalyseurs : CdS, CuS, Hét-CdS/CuS à différents rapports, Ulta- CdS/CuS, et Surfa- CdS/CuS. L'effet de la température de synthèse et la puissance de calcination par micro-onde est aussi étudiée.
- Caractérisation des nanocomposites synthétisés par : diffraction des rayons X (DRX), et par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Tests de dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène, en prenant en considération les paramètres : la température de synthèse, la puissance de calcination du photocatalyseur, la concentration du colorant, la concentration en nanocomposite, le pH de la solution colorée, et la dispersion des nanocomposites par ultrason.
- Modélisation des tests photocatalytiques.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE 1

LES COLORANTS SYNTHETIQUES

1.1. Introduction

On dénombre environ 8 000 colorants différents, répertoriés dans le Colour Index, sous 40 000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Yellow 1). Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leurs usages (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales [5].

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau [5].

1.2. Les colorants synthétiques

1.2.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. C'est un assemblage des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores, des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes et de structures aromatiques conjuguées : (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Le tableau 1.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [6,7].

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [7].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alcoxyl (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

1.2.2. Généralités

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 par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].

Tableau 1.2. Couleurs absorbées et perçues en fonction de la longueur d'onde [9].

Longueur d'onde absorbée en (nm)	Couleur absorbée	Couleur perçue
400-435	Violet	Jaune vert
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Vert bleu	Orange
490-500	Bleu vert	rouge
560-580	Jaune vert	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-605	Orange	Vert bleu
605-750	rouge	Bleu vert

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères, afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués:

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,
- résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8,7].

1.3. L'utilisation et l'application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [6] :

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

1.4. Classification des colorants

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

1.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

1.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [10].

Tableau 1.3 : classification des colorants [10].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthènes	Les colorants directs
Les colorants phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
	Les colorants dispersés

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

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

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

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

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang. Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma).

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque), génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes [5].

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

1.6. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile

Les colorants modernes entrant dans l'industrie textile, possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, Environ 1-20% de la production mondiale totale des colorants, est perdue pendant le processus de teinture et libérée dans les effluents textile [11]. Par conséquent, les effluents liquides de ces industries se trouvent chargés de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement par leur faible biodégradabilité et la difficulté

des micro-organismes à les assimiler. Leur couleur et leur toxicité, influent sur la qualité de l'eau et sur l'efficacité de quelques techniques de traitement [12].

Des processus: chimiques, physiques et biologiques sont couramment appliqués, par exemple la précipitation directe (coagulation-floculation), la séparation membranaire (ultrafiltration, osmose inverse), l'élimination par adsorption sur le charbon actif et oxydation avec l'ozone, chlore ou peroxyde d'hydrogène.

Ces méthodes conventionnelles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète des matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminantes d'une phase vers une autre [12]. En outre, la composition hétérogène des effluents, rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par ces techniques [12].

1.7. Application de la photocatalyse pour la dégradation des colorants

La photocatalyse est utilisée dans les vitres autonettoyantes, dans les climatiseurs pour traitement de l'air, dans le béton pour les autoroutes et les bâtiments, etc. Toutefois, la majorité des travaux de recherche sur ce procédé, ont eu pour application la dépollution des eaux, notamment ; pour dégrader des colorants ou des micropolluants [13].

Les études de dégradation photocatalytique réalisées sur cette famille de polluants sont nombreuses, car ces composés représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Le tableau 1.4, donne quelques exemples de colorants étudiés.

Tableau 1.4 : Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène.

Colorants	Catalyseurs	Résultats
Rhodamine B	ZnO	Les résultats suggèrent que l'activité photocatalytique du catalyseur (ZnO) sous irradiation solaire (plus de 95% de dégradation) est meilleure que (ZnO calciné) sous irradiation solaire ou UV [14].
Bleu de méthylène Eosine	TiO ₂ dopé par Ag, Zr, et Ag-Zr	La modification de TiO ₂ par le dopage est une méthode efficace pour augmenter l'activité photocatalytique [15].
Methyl orange (MO) Acid Orange 7 (AO7)	WO _x /TiO ₂	Les nanocomposite (4,0% WO _x /TiO ₂) ont démontré la meilleure réactivité sous la lumière visible, ce qui permet une utilisation plus efficace de la lumière solaire [16].
Bleu de méthylène	TiO ₂ dopé par S et I	Le catalyseur dopé présente une bonne dégradation sous la lumière visible [17].
Rhodamine 6G	WO ₃ dopé par Pt (Pt/WO ₃)	Le dopage du catalyseur WO ₃ par des particules de Pt a amélioré la dégradation photocatalytique de Rhodamine 6G par rapport à WO ₃ pur [18].
Bleu de méthylène	Zn _{1-x} Cd _x S (x=1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4 ; 0,2 ; 0)	Les résultats indiquent que les nanoparticules Zn _{0,8} Cd _{0,2} S présentent la plus forte activité photocatalytique parmi les échantillons préparés [19].
Safranine O	ZnS	Une efficacité maximale de dégradation de 51% du colorant a été réalisée en présence de ZnS à pH = 7. La photodégradation du colorant suit une cinétique de second ordre [20].
Rhodamine B	TiO ₂ dopé par (Bi/Co, Fe/Co)	Les résultats ont montré que le catalyseur TiO ₂ dopé par Fe (0,1%) / Co (0,4%) avait la meilleure photoactivité sous la lumière visible, parmi tous les échantillons préparés, mais moins d'absorption de la lumière visible, ce qui indique que la photoactivité profite non seulement de l'absorption, mais aussi se rapporte à l'effet coopératif des deux dopants [21].
Méthyle orange (MO)	Cd _x Zn _{1-x} S (x= 0; 0,15; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1).	Cd _{0,5} Zn _{0,5} S a montré la plus forte activité photocatalytique sous la lumière visible. L'activité photocatalytique de Cd _x Zn _{1-x} S est beaucoup plus élevée que P25 (un photo-catalyseur commercial, Degussa) [22].
Bleu de méthylène	(Co ₃ O ₄ /Bi ₂ WO ₆)	La présence de Co ₃ O ₄ conduit à une augmentation de l'activité photocatalytique [23].

1.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, et quelques travaux de dégradation de ces derniers par photocatalyse hétérogène. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux, et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

CHAPITRE 2

PHOTOCATALYSE HYTEROGENE

2.1. Introduction

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants [24,25]. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux [26], tels que CO_2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POAs).

Ces techniques sont complémentaires des techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif, ou osmose inverse [26]. Les potentialités offertes par les POAs peuvent être combinées avec les traitements biologiques, en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [24].

Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 [25]. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POAs est liée à la possibilité de produire ($\text{OH}\cdot$) par différentes techniques [24].

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactifs et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques.

Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur le tableau 2.1.

Tableau 2.1: Classification des procédés d'oxydations avancées [24]

H ₂ O ₂ / Fe ³⁺	Fenton
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fe ³⁺) UV	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
TiO₂ /UV	Photocatalyse hétérogène
O ₃ / UV	Oxydation UV
H ₂ O ₂ / UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons)

2.2. Photocatalyse hétérogène

Ces dernières années, la photodégradation et la photocatalyse hétérogène ont été largement développées et appliquées avec succès à un grand nombre de composés organiques. Un des principaux intérêts de la photocatalyse hétérogène en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane (TiO₂), réside dans le fait qu'elle peut être un moyen efficace de traitement des eaux faiblement chargées en matières organiques d'origine naturelle ou de pollution industrielle [27].

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400$ nm) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction.

Nous cherchons dans ce contexte à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu, soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure en la rendant moins toxique et plus biodégradable [24].

2.2.1 Principe de la photocatalyse

Le principe repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur (semi-conducteur) est irradié par des photons, dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande interdite ($h\nu \geq E_{\text{gap}}$).

A la différence d'une réaction de catalyse hétérogène où l'activation est réalisée par voie thermique, celle de la photocatalyse hétérogène, c'est une activation photonique qui est utilisée [8].

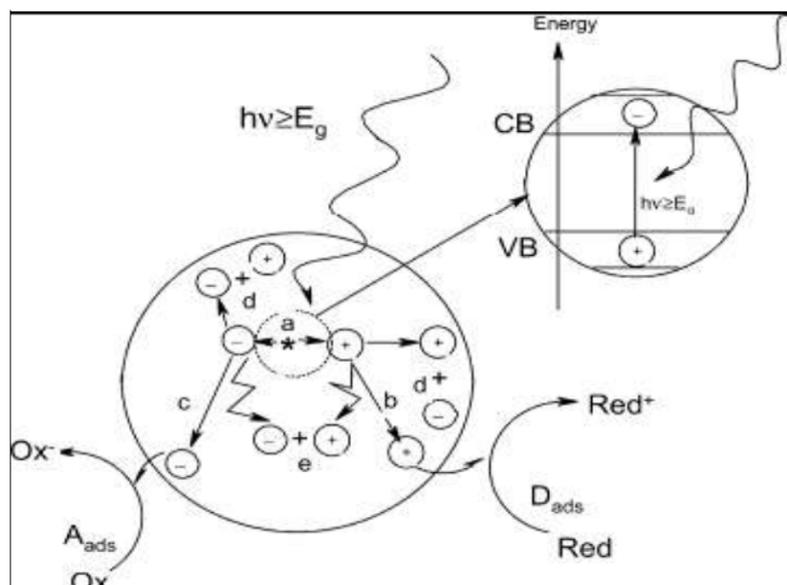
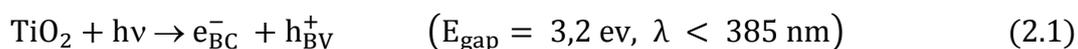


Figure 2.1 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de pair électron/trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et (e) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO₂ respectivement [6,28].

Le processus photocatalytique est décrit ci-dessous.

a. Génération de pair électron/trou

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence (BV), de la bande de conduction (BC) du matériau, induit la promotion d'une paire électron/trou (e^-/h^+), un électron dans la bande de conduction et un trou positif sur la bande de valence.



Des réactions d'oxydo-réductions sont alors possibles [6].

b. Réduction d'un accepteur d'électron

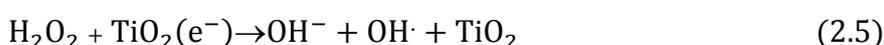
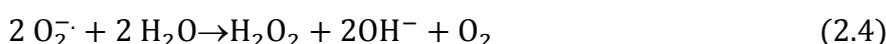
Les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons, en général l'oxygène moléculaire de l'air présent en large excès par rapport aux produits oxydables, jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi

que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde (O_2^-) (équation 2.2), ainsi que son acide conjugué (HO_2) radical hydroperoxyde (équation 2.3) [6,28] :



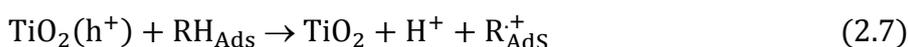
L'ion superoxyde (O_2^-) peut réagir avec (H_2O) pour donner ($OH\cdot$), (OH^-) et (O_2)

comme il est montré par les réactions suivantes :



c. Oxydation d'un donneur d'électron

Tandis que les trous positifs (h^+) sont capables de réagir avec un donneur d'électrons tel que le Réactif (RH_{Ads}) adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive ($R\cdot$), ils pourront réagir aussi avec l'eau adsorbée ; déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction pour former des radicaux hydroxyles ($OH\cdot$) selon les réactions suivantes [6, 28]:



d. Recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2

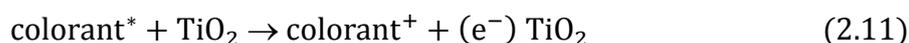
Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée, ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes (dégageant de l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière) soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes. Il est nécessaire d'empêcher l'accumulation des électrons à la surface des particules de catalyseur, car une telle accumulation augmenterait la vitesse de recombinaison des électrons et des trous [6].

En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) [29]:



La recombinaison trou/électron (équation 2.9) est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode, car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [29].

Dans le cas des colorants qui ont une capacité d'absorber une partie de la lumière visible, un autre mécanisme de dégradation lié à la lumière visible est produit suivant les réactions (2.10 et 2.11) [6] :



2.3. Dopage

Une grande partie des recherches en photocatalyse, porte sur la mise au point de système capable de fonctionner sous irradiation avec la lumière solaire [30]. Plus largement, les recherches actuelles visent à améliorer le photocatalyseur afin d'augmenter ;

- a. La stabilité du semi- conducteur sous irradiation,
- b. l'efficacité du procédé,
- c. la sélectivité des produits.

Par exemple, le principal inconvénient du TiO_2 est la largeur de sa bande interdite, qui impose une irradiation dans l'ultraviolet, ou l'on trouve que 10% de la puissance rayonnante solaire [30,31].

Les limitations de ce semi-conducteur peuvent être surmontées en modifiant sa surface de plusieurs manières : la synthèse d'un semi conducteur composite, inclusion dans le semi conducteur d'un métal noble, et l'ajout d'un métal de transition, ou bien d'un sensibilisateur.

2.3.1. Semi-conducteurs composites (Hétérojonction)

Une jonction entre deux matériaux semi-conducteurs (SC) différents, est appelée « hétérojonction » ; si les deux SC constituent l'hétérojonction sont de même type (p ou n), on dit que l'hétérojonction est « isotype » ; sinon elle est dite « anisotype » [32].

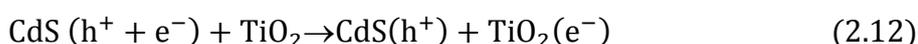
Il s'agit de photocatalyseur préparé par couplage de deux semi-conducteurs, dans le but d'augmenter la séparation de charge [33], d'augmenter la durée de vie des charge créées, et d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation [30,31]. Deux cas différents peuvent être distingués :

- Seul un semi-conducteur (SC1) absorbe les photons, le second (SC2) n'est pas activé,
- Les deux semi-conducteurs sont photoactivés.

a. Dans le premier cas

L'énergie d'excitation apportée par les photons est trop faible pour exciter directement le SC1, mais par contre elle est suffisante pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence de SC2 à sa bande de conduction ($E_{BC1} < E_{BC2}$). Le trou ainsi formé reste dans la particule de SC2, alors que l'électron est transféré dans la bande de conduction du SC1. C'est le cas de l'hétérojonction (TiO₂/CdS) [31], (TiO₂/CuS) [4], ou seulement le semi-conducteur à bande interdite la plus faible est irradié ($\lambda > 400$).

Pour le couplage (TiO₂/CdS), l'irradiation de semi-conducteur CdS est résumée par l'équation (2.12) [34]:



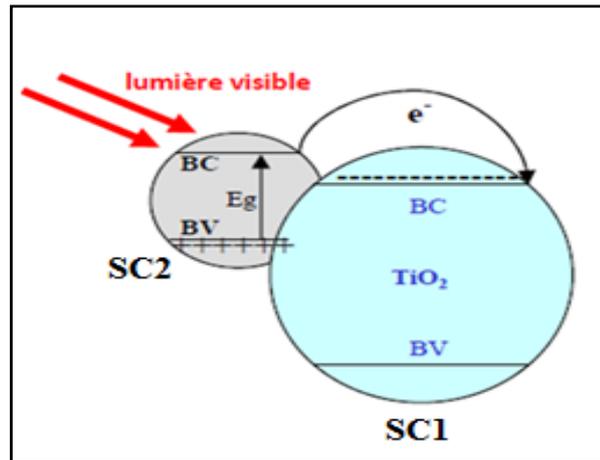


Figure 2.2 : Excitation d'un matériau composite à base de TiO_2 par irradiation d'un seul semi-conducteur sous la lumière visible [34].

b. Dans le second cas

Sur les deux particules de semi-conducteurs, il y a création de charge. Par la suite, l'électron sur la bande de conduction du SC2, est transféré dans la bande de conduction du SC1 et le trou positif formé dans la particule du SC1, va lui même, être transféré dans la bande de valence du SC2. Ces transferts augmentent la séparation de charges et donc limitent les recombinaisons. Les électrons et les trous, séparés, peuvent réagir chacun de leur côté avec des substances adsorbées. C'est le cas de l'hétérojonction (TiO_2/CdS) [31], (TiO_2/CuS) [4], ou les deux semi-conducteurs sont excités par une irradiation ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Pour le couplage (CdS/TiO_2), l'irradiation simultanée des deux semi-conducteurs est résumée par l'équation (2.13) [34]:



L'excès de trous à la surface du semi-conducteur ajouté oxyde les composés adsorbés, alors que les électrons présents à la surface de TiO_2 engendrent la formation d'espèces réactives oxydantes [34].

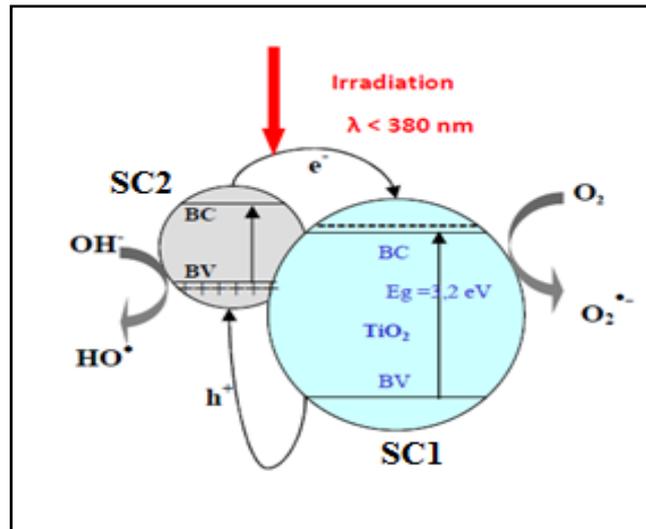


Figure2.3 : Excitation des deux semi-conducteurs dans un composite à base de TiO_2 [34].

c. Configuration des bandes et confinement des porteurs

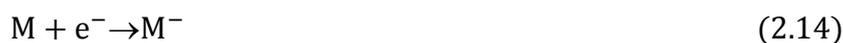
On distingue en général trois types de raccordements de bandes pour les hétérojonctions [32] :

- Dans le type I, le gap le plus faible se positionne "à l'intérieur" du gap le plus large (c. a d : $E_{BC1} < E_{BC2}$ et $E_{BV1} > E_{BV2}$, si $E_{\text{gap}1} < E_{\text{gap}2}$). Dans ce cas, on peut prévoir que les électrons (ou les trous) qui existent dans le SC2 auront tendance à passer dans le SC1 (vers des énergies plus basses). Avec ce type d'hétérojonction, on peut prévoir qu'il sera facile d'injecter au moins un type de porteurs dans le SC à faible gap. Notons que si on parvient à y injecter les deux types de porteurs, on aura probablement des recombinaisons intenses (avec émission de lumière si les recombinaisons sont radiatives : c'est ce qui se passe dans des diodes électroluminescentes ou lasers à hétérojonction). Inversement, il sera difficile, voire impossible, d'injecter des porteurs du SC1 (à faible gap) vers le SC2, à cause des barrières de potentiel à l'hétérojonction (c'est cette propriété qui est utilisée dans les Transistors Bipolaires à Hétérojonction : HBT).
- Dans le type II, les deux bandes interdites sont décalées (ou "étagées" : $E_{BC1} < E_{BC2}$, et $E_{BV1} < E_{BV2}$) : les électrons auront tendance à s'accumuler (ou à rester) dans le SC1 et les trous dans le SC2.

- Dans une hétérojonction de type III, ou la bande de conduction (ou de valence) reste constante et l'écart de bande interdite ΔE_{gap} se retrouve entièrement sur l'autre bande, le flux d'un des types de porteurs ne sera pas affecté tandis que l'autre sera fortement modifié. Cette configuration est aussi utilisée pour réaliser certains transistors bipolaires à hétérojonction.

2.3.2. Ajout d'un métal noble

A une concentration optimale (très souvent inférieure à 1%), les métaux nobles (Ag, Au, Rh, Pt) [34] améliorent les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane. Ils agissent alors comme des pièges à électrons, et des séparateurs de charges. Un tel dopage, permet une diminution du taux de recombinaison des charges photo-induites selon les équations (2.14 et 2.15) :



La figure 2.4 présente le fonctionnement d'un tel catalyseur.

Une faible partie de la surface est recouverte par le métal. Dans le cas de platine, les particules déposées sous forme de cristallites, ne représentent que 10% en masse et ne recouvrent que 6% de la surface du semi-conducteur. Ainsi, la majorité du photocatalyseur est toujours accessible aux photons. Après l'excitation photonique, l'électron migre vers le métal, où il est piégé. La recombinaison (e^{-}/h^{+}) étant ainsi partiellement supprimée. Le trou est libre de diffuser vers la surface de semi-conducteur, où des réactions d'oxydation peuvent avoir lieu [26].

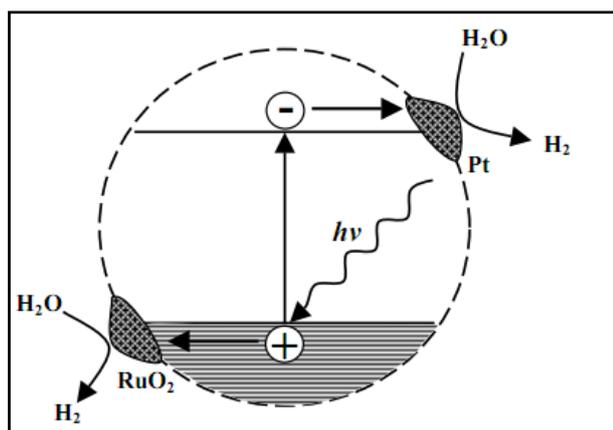


Figure 2.4 : Fonctionnement d'un photocatalyseur modifié par ajout de métaux [26].

2.3.3. Dopage par un métal de transition

Le dopage par les cations métalliques permet une extension de la gamme spectrale vers le visible grâce à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO_2 [34]. Des transitions de faible énergie ont lieu entre ces niveaux et les bandes de conduction et/ou de valence du photocatalyseur.

La dissolution des métaux de transition dans le TiO_2 influe sur le piégeage des électrons, et donc sur l'inhibition des recombinaisons. C'est par exemple, le cas lorsqu'on ajoute un ion métallique tel que Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{4+} , Rh^{3+} ou bien Au^{3+} [35]. Dans tous les cas, la concentration en ions doit être très faible car une concentration plus forte est préjudiciable au fonctionnement du système [26].

2.3.4. Utilisation d'un sensibilisateur

Il est possible d'augmenter l'efficacité de l'excitation photonique, par l'utilisation d'un colorant ou sensibilisateur chimisorbé ou physisorbé à la surface du semi-conducteur.

On irradie ici le sensibilisateur qui absorbe dans le visible. Son excitation est suivie d'un transfert de charge vers le semi-conducteur [26]. Une des principales applications de ces systèmes, est la fabrication de cellules photovoltaïques. Les sensibilisateurs les plus utilisés sont : l'érythrosine B, la thionine, les phtalocyanines, les analogues du Ru $(\text{bpy})_3^{2+}$ [35].

2.4. Modèle cinétique usuel

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ces cinq étapes sont [6,13] :

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

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion. Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [6,13].

Globalement, une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

En catalyse hétérogène, une simplification consiste à utiliser un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption. Ce modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood », suppose une réaction se produisant entre les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur, avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photocatalyse [13], et est de la forme suivante :

$$V_0 = - \frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = k \frac{KC}{1+KC} \quad (2.16)$$

V_0 , vitesse initiale apparente (donc mesurée) de la réaction de photocatalyse (en $m \cdot s^{-1}$)

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} \quad \left(\text{Provenant de l'isotherme de Langmuir } \theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} = \frac{KC}{1+KC} \right)$$

K , constante d'équilibre d'adsorption de « Langmuir »,

k , constante de la vitesse de réaction de second ordre global,

C , concentration en composé (supposée à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

En milieu dilué ($KC \ll 1$), on peut considérer que la cinétique apparente est une réaction d'ordre 1, soit en forme intégrée :

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C_t} = k \cdot K \cdot t = K_{\text{app}} \cdot t \quad (2.17)$$

2.5. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux [27]:

- Les composés réfractaires au traitement biologique peuvent être oxydés et dégradés par la photocatalyse.
- Elle peut être appliquée au traitement des substances humiques ou détruire des substances toxiques rejetées par des industries (non sélective).
- Elle est efficace pour le traitement des eaux faiblement chargées en polluants de l'ordre de ppm.
- En plus de la dégradation de polluant, l'effet direct des ultraviolets permet aussi une désinfection efficace de l'eau traitée.
- L'installation du photoréacteur est simple, il est formé majoritairement d'une lampe UV à forte puissance. Il peut ainsi s'intégrer dans une installation déjà en fonctionnement.
- Ne nécessite pas d'ajout des produits chimiques.

L'inconvénient majeur de cette méthode est :

- La récupération du photocatalyseur est un grand problème. Une partie est soluble dans la solution et une autre est en suspension. L'idéal, est de le fixer sur les supports (fibres de verres, céramique, bentonite), ou bien, l'intégrer dans la structure d'une matrice catalytique comme la bentonite modifiée [27].

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les principes de base de la photocatalyse hétérogène, et les différentes méthodes utilisées pour améliorer l'activité photocatalytique des semi-conducteurs. La photocatalyse hétérogène est souvent présentée comme une alternative « propre » à l'épuration biologique, car elle n'est pas productrice de déchets. De plus, lorsqu'elle n'est pas suffisante pour atteindre l'objectif recherché, elle permet souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier l'effluent avant un éventuel traitement par voie biologique.

Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels permettent rarement de dégrader totalement les composés organiques et génèrent des sous-produits à caractère parfois toxique et/ou réfractaire à une oxydation poussée.

CHAPITRE 3

LE SULFURE DE CADMIUM

3.1. Introduction

A la différence des métaux (conducteurs) qui possèdent un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur possède une série d'états énergétiquement clos, en particulier une bande interdite ou (band gap) (E_{gap}). Celle-ci est de faible largeur (quelques électronvolt), et sépare la bande occupée la plus haute en énergie ou bande de valence (BV), de la bande de conduction (BC) (vide à l'état fondamental)

Les composés de type CdX (avec X : S, Se et Te) sont appelés chalcogénures "chalcogenides". Ils ont fait l'objet d'une attention toute particulière pendant ces vingt dernières années. La majorité de ces travaux ont été orientés vers l'utilisation de ces matériaux en cellule photo-électrochimique (PEC) [35].

Le semi-conducteur sulfure de cadmium est utilisé dans les cellules solaires, les photo-détecteurs, le laser, les diodes émettant de la lumière, etc. Le sulfure de cuivre a été aussi appliqué récemment dans les cellules solaires, les électrodes, les transformateurs photoélectriques et les super conducteurs [36].

Ces dernières décennies beaucoup de recherches sur les nanoparticules de sulfure et leurs caractérisations physico-chimiques ont été effectuées, et de nombreuses méthodes ont été utilisées pour la préparation de ces matériaux [36].

3.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite (semi-conducteurs), ont trouvé de nombreuses applications en photocatalyse.

Les photocatalyseurs les plus étudiés sont le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de cadmium (CdS). Le TiO_2 reste néanmoins le plus actif avec l'oxyde de cérium CeO_2 . D'autres oxydes ont été étudiés, mais se sont révélés être moins actifs : In_2O_3 , SrTiO_3 , SnO_2 , et WO_3 [26].

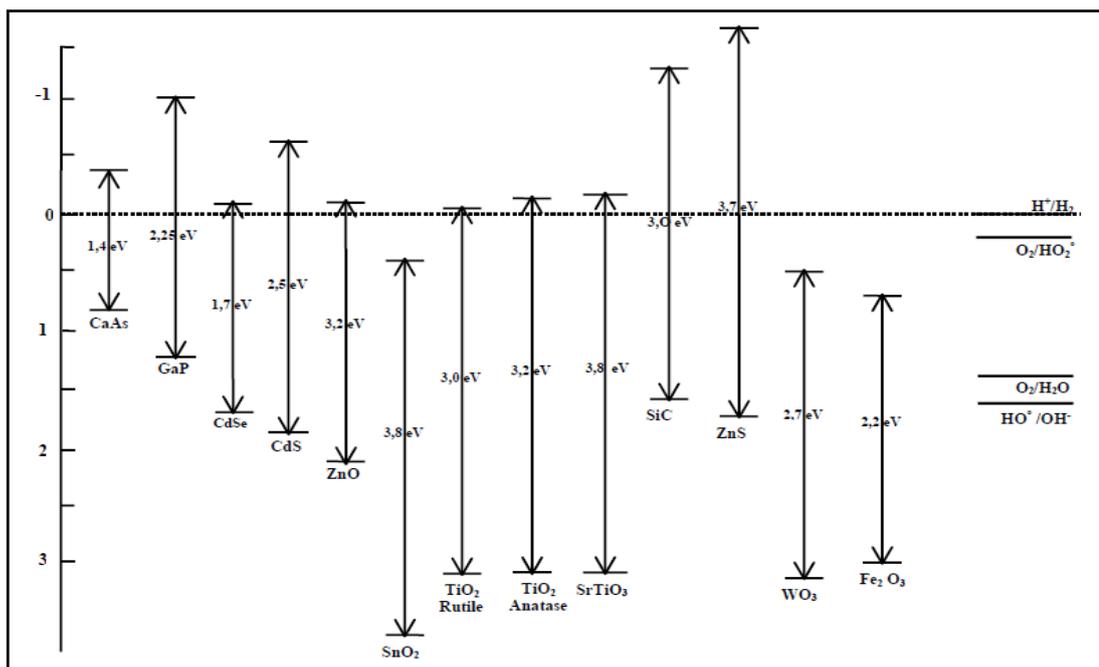


Figure 3.1 : Potentiels et largeur de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1 [26].

3.3. Propriétés photocatalytique de CdS

Le sulfure de cadmium est l'un des semi-conducteurs les plus importants, possédant des propriétés optiques excellentes, de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse et à l'étude des propriétés optiques des nanoparticules CdS [37].

Le CdS est un semi-conducteur à bande interdite relativement étroite (2,4 eV), il montre une bonne réponse au spectre solaire, et présente des propriétés photophysico-chimiques importantes, il a été utilisé pour la dissociation de l'eau, dans les cellules solaires, et pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Toutefois, le fort taux de recombinaison des charges photogénérées électron/trou, diminue l'activité photocatalytique de CdS [2,38].

3.4. Exemples de synthèse de CdS

Dans les dernières décennies, des efforts considérables ont été consacrés à l'amélioration de l'activité et la stabilité du sulfure de cadmium.

Les premiers peuvent être atteints par l'utilisation des nanoparticules de CdS. En raison de l'effet de quantification de taille, la taille nanométrique des particules CdS augmente non seulement la bande interdite, mais diminue également la possibilité de la recombinaison (e^-/h^+), et par conséquent, favorise l'activité photocatalytique du CdS. Cependant, l'activité photocatalytique des catalyseurs rapportés est loin d'être au niveau souhaité, et une activité photocatalytique supérieure de catalyseur CdS, et moins de photocorrosion est encore poursuivie [2].

L'évolution récente vise à améliorer le photocatalyseur CdS, peut se diviser en quatre directions: (1) la synthèse de CdS unidimensionnel et poreux, (2) le développement des structures de support et de matrice de CdS, (3) l'ajout de co-catalyseurs sur CdS, et (4) la formation de semi-conducteur composite à base de CdS avec autres semi-conducteurs (hétérojonction) [39].

3.4.1. Sulfure de cadmium sous différentes formes

Au cours des dernières années, le contrôle de forme des nanomatériaux a connu des préoccupations importantes dans la préparation des nanomatériaux avec des morphologies bien définies telles que (nanotiges, nanofils, nanotubes, nanofeuillets, et nanoaiguilles, ...) [40-42], parce qu'ils ont joué un rôle important dans la fabrication de nano-dispositifs présentant de nouvelles propriétés électriques, magnétiques et optiques. Beaucoup de recherches ont été effectuées sur les nanomatériaux CdS, en raison de ses bonnes performances catalytiques et de ses excellentes propriétés optiques. De nombreuses méthodes ont été développées pour synthétiser les matériaux CdS nanostructures telles que : la méthode solvothermique, la précipitation en solution micellaires, la décomposition thermique, la synthèse sonochimique [42], etc.

- Des nanotubes de CdS bien ordonnés en matrice sous forme de brosse (Brush-like), ont été synthétisés par Y. Chen et al. [42], par une réaction hydrothermique à basse température. Les résultats de La microscopie électronique à transmission MET ont montré que ces nanotubes ont une largeur d'environ 20 nm, et une longueur variant de 1,25 à 3,5 μm . Il a été indiqué que les nanotubes obtenus ont des propriétés optiques différentes des nanoparticules CdS.

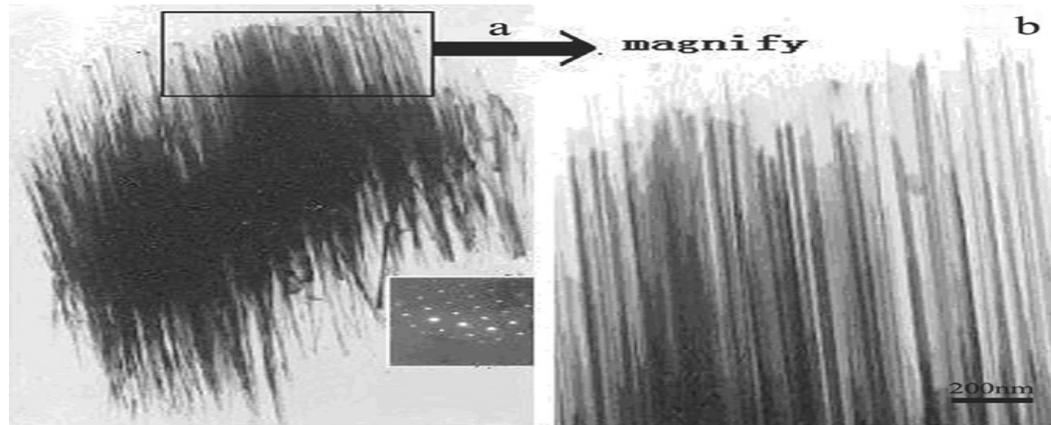


Figure 3.2 : Image MET des minces extrémités des nanotiges CdS [42].

- M. Barzegar et al. [43], ont préparé des nanoparticules de CdS de très petites tailles dans un liquide ionique (1-éthyle-3-méthylimidazolium sulfate d'éthyle), à la température ambiante et à l'aide d'irradiation d'un ultrason. la photodégradation de bleu de méthylène (BM) sous irradiation visible et UV, montre que l'activité photocatalytique des échantillons préparés en présence de ce liquide, est plus élevée que les échantillons préparés dans l'eau.
- Dans une autre étude X. Di et al. [44], ont utilisé le nitrate de cadmium et la thiourée pour synthétiser les nanocomposites CdS sous forme de fleur (flowerlike), par la méthode solvothermique dans l'éthylènediamine. La microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que les pétales des fleurs étaient d'environ 30 nm d'épaisseur et 1 μm de largeur. L'activité photocatalytique des nanocomposites CdS a été étudiée par la décoloration de méthyle orange (MeO). Il a été observé que les nanocomposites CdS (flowerlike) ont montré de meilleurs résultats par rapport aux autres matériaux CdS.

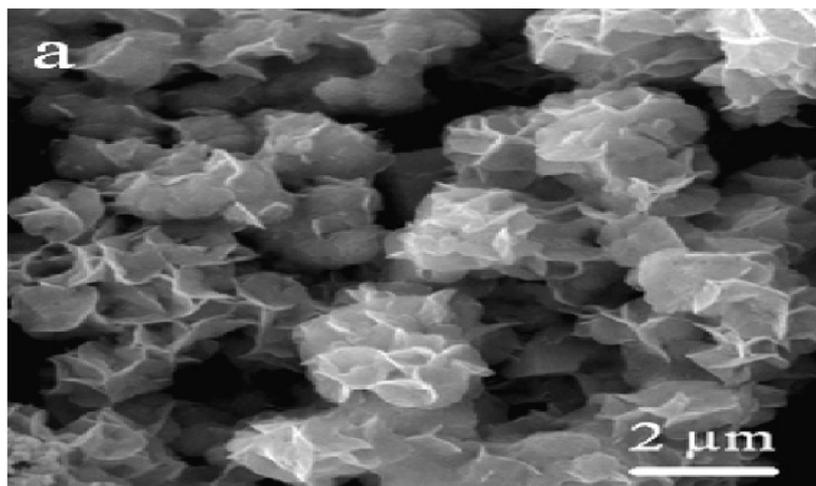


Figure 3.3 : Images MEB des nanostructures CdS sous forme des fleurs (flowerlike) [44].

- H. Yang et al. [45], ont synthétisé des nanoparticules de CdS d'environ 6 nm de taille sous irradiation d'une micro-onde. L'échantillon préparé présente une morphologie homogène et une haute pureté. La dégradation photocatalytique de méthyle orange (MeO) par ses nanoparticules sous irradiation UV a été étudiée. Les résultats indiquent que la faible valeur de pH (pH = 2,0), et les basses températures de réaction (20-30 °C) faciliteront la décoloration de la solution de MeO.

3.4.2. Sulfure de cadmium immobilisé sur différents supports

La production photocatalytique de l'hydrogène (H₂) par les nanoparticules CdS, a été renforcée par l'immobilisation de ce dernier sur différents supports, tels que les matériaux silicates mésoporeux substitué par l'aluminium (Al-HMS), les silicates microporeux et mésoporeux, les fibres poreux et rugueux de poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), Le poly (sulfure de phénylène) (PPS) modifiée, et les zéolithes [39].

De façon générale, le support choisi doit permettre une bonne irradiation de semi-conducteur, et sa structure doit favoriser l'obtention d'un photocatalyseur possédant une surface spécifique correcte (proche ou supérieure à celle des poudres). Il faut également que le support soit inerte photochimiquement, qu'il ne subisse aucune dégradation chimique, et enfin, qu'il résiste à l'attrition et à l'érosion par l'eau ou les gaz [26].

- H. Boukhatem et al. [46], ont préparé des nanocomposites de montmorillonite et de sulfure de cadmium par la méthode hydrothermique à 120°C. La photoactivité des nanocomposites (montmorillonite/CdS) pour la photodégradation des colorants (rhodamine 6G et bleu de méthylène), est nettement améliorée par rapport à celles de la montmorillonite sodique et du CdS pur.
- H. Zhu et al. [47], ont préparé des nanocomposites (chitosane /CdS (CS /CdS)) à la température ambiante. Un colorant azoïque le Rouge Congo (RC), a été utilisé comme un polluant modèle pour étudier l'activité photocatalytique des nanocomposites sous irradiation de la lumière visible. Il a été constaté que 85,9% de taux de dégradation a été atteint en 180 min d'irradiation, pour une concentration en colorant de (20 mg.l⁻¹), à pH naturel (pH = 6.0), et en présence de (1,5 g.l⁻¹) de catalyseur.
- Quatre séries des nanocomposites (CdS/argiles) ont été préparés par Z. Han et al. [48], à partir de laponite, la saponite, l'hectorite et la montmorillonite. Ces nanocomposites ont été caractérisés en termes de tailles et de morphologies des espèces de sulfures de cadmium, de leur caractéristique texturales et les propriétés d'absorption de la lumière. Les tailles des sulfures préparés à partir de la même quantité de complexe, diffèrent selon les quatre séries de composites en raison de l'effet des différentes argiles. L'absorbance de la lumière des nanocomposites augmente avec la teneur en CdS. Chaque série de nanocomposites garde la structure d'argile utilisée, mais la surface spécifique, le volume total des pores et la taille moyenne des pores des matériaux, varient avec la quantité de complexe précurseur et le type d'argile utilisée pour la synthèse.
- Z. Han et al. [49], ont utilisé Le chlorure de cadmium et diverses sources de soufre dans la suspension de laponite pour produire des nanoparticules de (CdS /laponite). La laponite a été utilisée pour aider à maintenir une bonne dispersion des nanoparticules. La quantité de laponite utilisée dans la préparation, la vitesse de chauffage et la température de réaction ont été testées pour leurs effets sur les résultats. Suivant les conditions de

réaction, les particules de CdS produites sont de différentes formes et tailles. Ils ont rapporté que les particules de CdS dans un bon état de dispersion, pourraient avoir une forte absorption de la lumière UV que les particules du CdS.

- J. Xiao et al. [50], ont préparé des nanocomposites (CdS / rectorite) par voie hydrothermique, en utilisant le complexe Cd $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_2\text{Ac}_2$ en tant que précurseur de CdS qui est dérivé de l'acétate de cadmium et de thiourée. La photoactivité des nanocomposites (CdS / rectorite) obtenus, a été améliorée par rapport à celle de CdS et de rectorite purs.

3.4. 3. Sulfure de cadmium dopé

- Le photocatalyseur (CdS / Al-HMS) et une série de (CdS / Al-HMS) dopés par Pt et Ru, ont été préparés par Y. J. Zhang et L. Zhang [51]. L'activité des photocatalyseurs a été examinée par la dégradation photocatalytique de l'acide formique sous irradiation de la lumière visible ($\lambda \geq 420$ nm). Les photocatalyseurs (Pt / CdS / Al-HMS) et (Ru / CdS / Al-HMS) présentent des activités beaucoup plus élevées que celle de CdS, pour la production de H_2 provenant de la décomposition de l'acide formique. Le photocatalyseur (CdS/Al-HMS) dopé par 0,34 % en poids de Pt, a montré la plus forte évolution de H_2 avec un taux de 7.63 ml.h^{-1} . Cette augmentation est due au transfert rapide des électrons, et la séparation efficace des porteurs de charges photogénérées.
- Afin d'étudier le rôle de mono carbure de tungstène, en tant que co-catalyseur comme le platine pour la production photocatalytique d'hydrogène sous irradiation de la lumière visible. J. S. Jang et al. [52], ont préparé un matériau constitué de WC et CdS, par une précipitation suivie par un traitement hydrothermique à 150°C . Le photocatalyseur (WC / CdS) a permis de donner un taux élevé de production d'hydrogène, comparable à celui de (Pt / CdS) sous irradiation de la lumière visible ($\lambda \geq 420$ nm), à partir de l'eau. Comme le co-catalyseur Pt chargé sur la surface de CdS, WC fournit des sites actifs pour la réduction des protons et provoque la diffusion rapide des électrons photogénérés

à partir de CdS vers WC, conduisant à une activité photocatalytique élevée de production d'hydrogène.

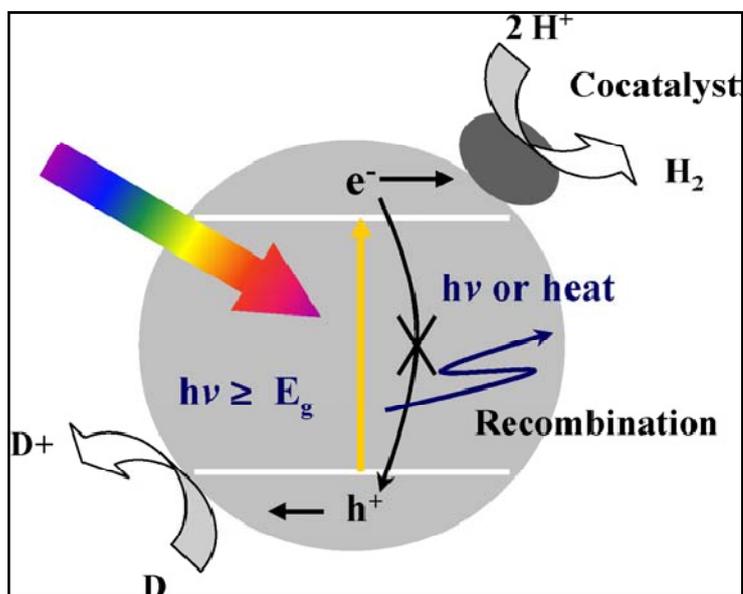


Figure 3.4 : Schéma montrant le transfert des électrons photogénérés dans le semi-conducteur vers le co-catalyseur métallique pour la réduction de H_2 . D et D^+ représentent un donneur d'électrons et sa forme oxydée, respectivement [52].

- P. S. Lunawat et al. [53], ont préparé des nanocristallites de sulfure de cadmium dispersés dans des canaux mésoporeux de silicates (SBA-15), le photocatalyseur préparé présente une activité plus élevée pour le fractionnement de l'eau sous la lumière visible, par rapport à CdS seul. Tandis que, l'incorporation de 1% en poids de co-catalyseur Pt dans (CdS /SBA-15) a conduit à une augmentation du rendement de H_2 , le même pourcentage de dopage en Au a entraîné une activité légèrement faible par rapport au catalyseur précédent.

3.5. Sulfure de cuivre

Le sulfure de cuivre (CuS) est un genre des semi-conducteurs à bande étroite (1,75 eV), ce qui montre d'excellentes propriétés de catalyse et de photoluminescence [4]. Il a été largement utilisé dans de nombreux domaines.

- Des nanomatériaux de CuS avec des structures hiérarchiques ont été synthétisés par F. Li et al. [54], par la méthode solvothermique à partir de nitrate de cuivre et de thiourée dans l'éthylène glycol à 150°C. Il a été montré que les nanomatériaux CuS avec les structures hiérarchiques étaient composés de nombreux nanoplaques ou nanotiges. Des expériences ont démontré que la morphologie des nanomatériaux CuS a été fortement influencée par la température de réaction, le temps de la croissance, et les sources de soufre. Les nanomatériaux CuS présentent une bonne absorption dans le domaine du visible. L'activité photocatalytique a été évaluée, en mesurant le taux de dégradation d'une solution de bleu de méthylène sous une lumière naturelle. Les nanomatériaux CuS ont montré une bonne activité photocatalytique.
- X. Y. Wang et al. [55], ont synthétisé Des nanotubes de sulfure de cuivre (CuS) avec des tailles uniformes par la méthode hydrothermique à 160°C. Le processus pour préparer CuS avec différentes nanostructures pourrait être ajusté en changeant simplement, la concentration de NaOH ajoutée ou la température de la réaction, tout en conservant les autres conditions inchangées. Les nanotubes préparés ont montré une activité photocatalytique pour dégrader le colorant l'éosine Y sous irradiation de la lumière UV-Vis.
- L. Chen et al. [56], ont présenté une méthode pour synthétiser des microcristaux tubulaires de CuS et microsphères comme fleurs, par un procédé hydrothermique à 75°C, en utilisant le chlorure de cuivre, le thioacitamide, et le CTAB comme un agent qui contrôle la morphologie. Les concentrations des réactifs, et le CTAB jouent un rôle très important pour contrôler la morphologie des produits CuS. Les échantillons préparés ont des bonnes propriétés optiques.

3.6. Semi-conducteurs couplés (Hétérojonction)

Le couplage entre les différents semi-conducteurs dans les systèmes photocatalytiques a été conçu pour soulager la recombinaison des porteurs de charges (e^-/h^+) dans les semi-conducteurs individuels. Une bonne adaptation de leurs niveaux (BC et BV) peut réaliser un transfert vectoriel des porteurs de charge photogénérée de l'un à l'autre. Après le couplage, l'écart entre les niveaux d'énergie entraîne les porteurs de charge d'une particule à son voisin pour former une séparation spatiale entre les électrons et les trous. Mais le couplage des semi-conducteurs n'améliore pas toujours la séparation de charge, parce que la conception d'un semi-conducteur couplé s'appuie sur les structures de bandes de ses composantes, qui sont déterminées par de nombreux autres facteurs (par exemple, les effets de surface spécifique, densité de défaut, la cristallinité et l'effet de la taille quantique) [57].

- D. Li et C. Pan [4], ont préparé les composites (TiO_2/CuS) sous forme de fibres à l'échelle micro- nanométrique. Les fibres ont une surface lisse avec un diamètre de 50-300 nm. En comparant avec les fibres de TiO_2 purs, les fibres composites (TiO_2/CuS) présentent une forte absorption dans la région de la lumière visible, et l'efficacité de la séparation de charge a été améliorée. Ce système composite a des grandes variabilités d'applications telles que les cellules solaires, la photocatalyse, ect.
- Une série des nanoparticules $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ avec des teneurs en cuivre allant de ($x = 0,00$ à $0,15$) a été préparée par Z. Poormohammadi-Ahandani et A. Habibi-Yangjeh dans l'eau sous irradiation d'un four à micro-ondes [58]. Les images MEB montrent que les nanoparticules sont presque sphériques, et la taille diminue avec le contenu Cu^{2+} . Les bords d'absorption pour les nanoparticules $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ sont décalés vers le rouge lorsque le contenu des ions Cu^{2+} augmente. La dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène (BM) par les nanoparticules préparées a été étudiée sous irradiation de la lumière visible. Les résultats indiquent que les nanoparticules $\text{Zn}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{S}$ présentent le taux de dégradation le plus élevé. L'augmentation de l'activité photocatalytique des nanoparticules $\text{Zn}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{S}$ a été attribuée à son absorption élevée

de la lumière visible, et la diminution de la recombinaison (électron/trou) en raison de la présence des ions Cu^{2+} dans le réseau.

- S. Naghiloo et al. [59], ont aussi préparé les nanoparticules $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ avec différentes teneurs en cuivre ($0 \leq x \leq 0,15$), par la méthode hydrothermique à environ 95°C . Les nanoparticules présentent une absorption significative dans la région de la lumière visible. L'activité photocatalytique des nanoparticules pour la photodégradation du colorant BM a été évaluée sous irradiation de la lumière visible. Parmi les échantillons préparés les nanoparticules $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{S}$ présentent le taux de dégradation le plus élevé.
- M. Esmaili et A. Habibi-Yangjeh ont préparés des nanoparticules de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x = 0-1$) dans une solution aqueuse de (1-éthyle-3-methylimidazolium éthyle sulfate), sous irradiations d'un four à micro-ondes [60]. Les bords d'absorption des nanoparticules $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ sont décalés vers le rouge lorsque la valeur de x augmente. l'Activité photocatalytique des nanoparticules pour la photodégradation de bleu de méthylène (BM), a été évaluée sous irradiation UV et visible. Les résultats indiquent que les nanoparticules $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{S}$ présentent la plus forte activité photocatalytique parmi les échantillons préparés.
- Des nanosphères $\text{CuS}_{(y)}\text{-Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (où $0,3 < x < 0,8$ et $0\% < y < 15,8\%$), ont été synthétisées par W. Zhang et R. Xu par la méthode solvothermique dans l'éthylène glycol à 160°C [61]. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des échantillons ont été étudiées. En absence de Cu, les échantillons $\text{Zn}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}\text{S}$ donnent un taux de production de H_2 de $29 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ sous irradiation visible ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$). L'activité des échantillons préparés $\text{Zn}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}\text{S}$, qui ne peut être augmentée que de quatre fois par le co-catalyseur traditionnel Pt, peut être renforcée jusqu'à près de 20 fois à $550 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$, et $624 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ après avoir ajouté 5,9% en moles, et 11,1% en moles de Cu^{2+} au cours de la synthèse.

3.7. Conclusion

Le sulfure de cadmium (CdS) a été considéré comme étant un semi-conducteur prometteur en photocatalyse, son activité photocatalytique a été améliorée par différentes méthodes. Cependant, l'activité photocatalytique des catalyseurs rapportés est loin d'être au niveau souhaité, et une activité supérieure de catalyseur CdS, et moins de photocorrosion est encore poursuivie.

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

Le présent chapitre englobe les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons en premier lieu, le protocole de préparation des catalyseurs à base de l'hétérojonction des deux semi-conducteurs CdS et CuS, et les techniques de caractérisation de ces derniers : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage MEB. Ainsi nous évoquons la technique de dosage du colorant bleu de méthylène BM, en l'occurrence la spectrophotométrie UV- Vis.

En deuxième lieu, nous décrivons le protocole expérimental utilisé pour les expériences de photodégradation du colorant par les photocatalyseurs.

4.2. Présentation des produits et appareils

4.2.1. Produits

- Acétate de cadmium ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (>98%), (Fluka Chemica).
- Acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (>99%), (Fluka Chemica).
- Thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) (>97%), (Fluka AG).
- Ethylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), (EEC).
- Ethanol.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (98%) (Panreac).
- Acide nitrique (HNO_3), (53-54)%, (Panreac).
- Colorant bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) (Fluka Chemica).

4.2.2. Appareillages

- Centrifugeuse (eppendorf 5804).
- Etuve (mlw ws 100).
- Four à micro-ondes (Brandt).
- Ultrason.

- Photoréacteur.
- Diffractomètre PANalytical (ex-Philips): XPERT-PRO.
- Microscope électronique à balayage (JEOL.JSM-6360 LV).
- Spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU UV-1700).

4.3. Préparation des photocatalyseurs

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de préparation du photocatalyseur CdS et CuS, on a procédé à l'utilisation de la méthode solvothermique suivante [61-64].

4.3.1. Préparation des photocatalyseurs CdS et CuS

Le CdS pur a été préparé en mélangeant 4 mmol de l'acétate de cadmium et 8 mmol de thiourée dans un ballon qui contient 100 ml de l'éthylène glycol, le mélange est soumis à un traitement thermique à 120 °C, sous agitation continue et sous reflux pendant 2h. Le CuS pur a été synthétisé par le même procédé en utilisant l'acétate de cuivre.

Il faut noter que la vitesse de chauffage est de (1,7 °C/mn) pour aller de la température ambiante (16°C) à la température de réaction (120°C).

Après refroidissement à la température ambiante ; le produit est séparé par centrifugation, lavé par l'éthanol et l'eau bi-distillée plusieurs fois (08 fois par l'eau et une fois par l'éthanol), et séché à 50°C dans l'étuve pendant 48 heures.

La formation du complexe cadmium-thiourée $\text{Cd}[\text{NH}_2\text{SCNH}_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ peut être décrite par la réaction suivante :



4.3.2 Préparation des photocatalyseurs Hét-CdS/CuS

Les nanocomposites Hét-CdS/CuS sont préparés par la méthode solvothermique comme suit:

Un nombre de mole total de 4 mmol de l'acétate de cadmium et l'acétate de cuivre (différents pourcentages molaire : tableau 4.1), et 8 mmol de thiourée, sont mélangés dans un ballon qui contient 100 ml de l'éthylène glycol,

le mélange est chauffé jusqu'à 120°C sous agitation continue, et laisser à cette température pendant deux heures.

Après refroidissement à la température ambiante, le produit est séparé par centrifugation, lavé par l'éthanol et l'eau bi-distillé plusieurs fois ; et séché à 50°C dans l'étuve pendant 48 heures.

- Pour étudier l'effet de la température de synthèse, le catalyseur Hét-CdS/CuS (98/2) a été préparé par le même procédé à deux autres températures, à savoir : 140 et 160 °C.
- Dans le but d'étudier l'effet du traitement thermique, le catalyseur Hét-CdS/CuS (98/2) a été calciné dans un four à micro-ondes, à trois puissances (P3, P5 et P7) pendant 10 mn (voir appendice B).

Tableau 4.1 : Les différents rapports du photocatalyseur Hét-CdS/CuS

Photocatalyseurs	% Cd(Ac) ₂	% Cu(Ac) ₂
CdS	100	0
Hét-CdS/CuS(98/2)	98	2
Hét- CdS/CuS(95/5)	95	5
Hét-CdS/CuS(90/10)	90	10
Hét-CdS/CuS(80/20)	80	20
Hét-CdS/CuS(70/30)	70	30
Hét-CdS/CuS(50/50)	50	50
Hét-CdS/CuS(30/70)	30	70
Hét-CdS/CuS(10/90)	10	90
CuS	0	100

4.3.3. Préparation de photocatalyseur surfa-CdS/CuS(98/2)

Le photocatalyseur surfa-CdS/CuS(98/2) a été préparé comme suit :

Pour un nombre de mole total (4 mmol) ; On a prit 98% de l'acétate de cadmium et une quantité appropriée de thiourée, les deux poudres sont mélangées dans un ballon qui contient 100 ml d'éthylène glycol. Le mélange est chauffé à 120°C pendant deux heures sous agitation continue.

D'autre part 2% de l'acétate de cuivre, et une quantité appropriée de thiourée sont solubilisés dans 5 ml d'éthylène glycol.

Après refroidissement de la 1^{ère} solution à la température ambiante, la solution de l'acétate de cuivre a été ensuite ajoutée, le mélange est soumis à nouveau à un traitement thermique à 120°C pour deux autres heures. Le protocole de purification est le même que précédemment.

4.3.4 Préparation de photocatalyseur Ultra-CdS/CuS(98/2)

Le photocatalyseur Ultra-CdS/CuS(98/2) a été préparé en utilisant le CdS et le CuS synthétisés préalablement. Une masse totale (1,00 g) de CdS et CuS (avec 98% CdS et 2% CuS), a été dispersée dans l'eau bi-distillée à l'aide d'un ultrason pendant 30 mn. Ensuite la solution a été mise sous une forte agitation pendant deux heures. Le produit est séparé par centrifugation, et séché à 50°C dans l'étuve pendant 48h.

4.4. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs

4.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...), ainsi que la forme cristalline (dimension de la maille, position des atomes,...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés

vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (4.1)$$

Où

n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

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

d: Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller : h, k, l (Å).

θ : Angle de diffraction (°).

L'appareil utilisé est un diffractomètre PANalytical (ex-Philips): XPERT-PRO doté d'une anticathode en cuivre et d'un filtre en Nickel utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA, Il est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel pour l'acquisition des données: DataCollector de PANalytical et un logiciel pour le traitement des données: HighScore Plus de PANalytical. Le domaine balayé de l'angle 2θ varie de 2° à 70°.

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.

4.4.2. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage a pour but l'identification des éléments constituant le produit désiré, et permet l'observation de ce dernier dans son état naturel.

Cette technique a permis la caractérisation morphologique à l'échelle de quelques micromètres de certaines phases présentes.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type JCOL JSM 6360 LV, piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

La méthode d'analyse consiste à fixer une petite quantité de la poudre sur un porte échantillon, ce dernier est placé dans la sonde, et le produit subira une exposition à des rayons X.

4.5. Méthode d'analyse des solutions

4.5.1. Spectrophotométrie (UV-Vis)

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.

L'absorbance d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui est la suivante:

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (4.2)$$

Avec:

I_0 : Intensité du faisceau incident,

I : Intensité du faisceau transmis,

A : L'absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire,

C : Concentration,

L : Épaisseur de la cellule.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700 à double faisceaux. Il comprend:

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

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

4.5.2. Courbe d'étalonnage

On a préparé d'abord une solution mère du colorant BM de concentration donnée (20 mg.l^{-1}), à partir de laquelle ; nous préparons par dilutions successives une série de solution de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV –Vis.

Par un balayage de la solution du colorant BM (10 mg.l^{-1}) dans le domaine 350 et 900 nm, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption de ce colorant, qui est 663 nm. Comme la montre la figure : 4.1.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'absorbance à 663 nm varie linéairement avec les concentrations du bleu de méthylène, (voir appendice C).

Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe ($\text{Abs} = f(C)$).

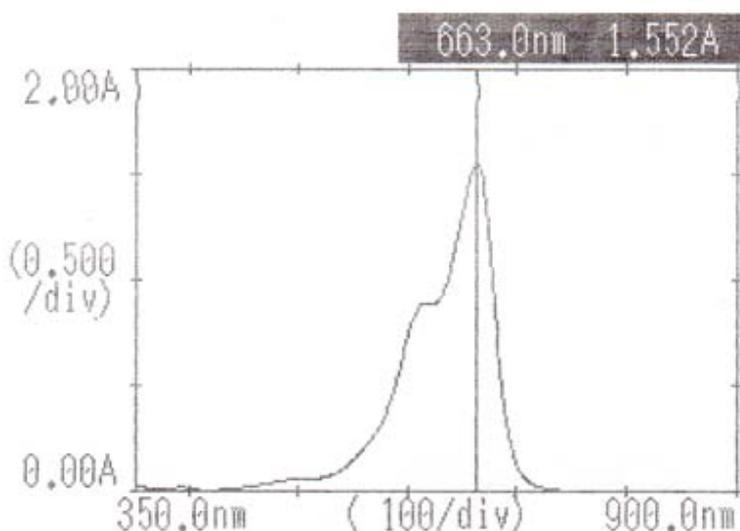


Figure : 4.1. Spectre UV-Vis de BM (10 mg.l^{-1}) montrant la longueur d'onde maximale d'absorption

4.6. Mise en oeuvre des tests photocatalytiques

4.6.1. Description du photoréacteur

Les tests de photodégradation ont été effectués dans un photoréacteur constitué de trois parties (Figure 4.2).

- La première partie est une boîte d'acier à double enveloppe dans laquelle circule l'eau froide afin de refroidir la lampe à mercure contenu dans l'enveloppe.
- La deuxième partie est une cellule cylindrique qui se trouve au dessus de la boîte d'acier, dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases supérieures et inférieures de celle-ci sont des filtres en verre et en quartz respectivement, et à l'intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.
- La troisième partie est le réacteur, de forme cylindrique de verre pyrex de capacité 100 cm³ et de diamètre de 4 cm.

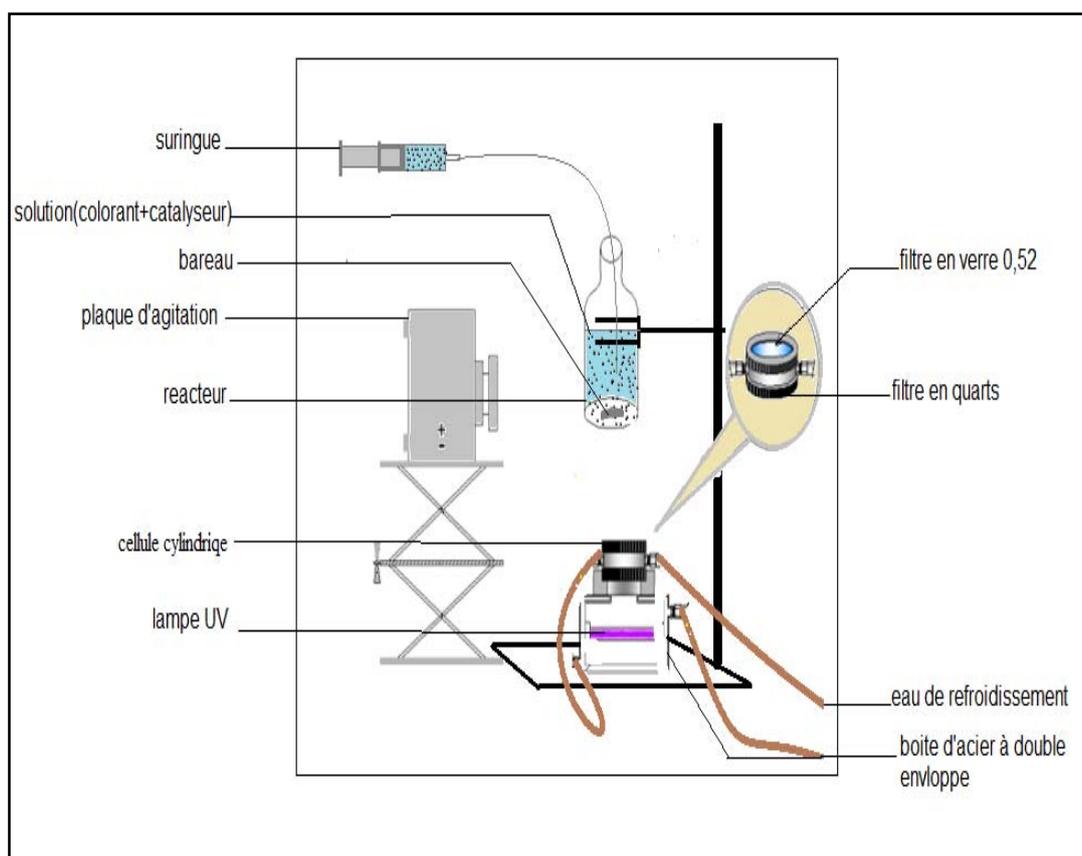
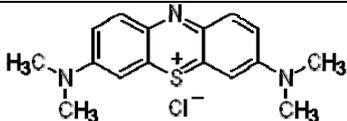


Figure 4.2 : Schéma de photoréacteur.

4.6.2. Caractéristique du colorant

Dans cette partie, les catalyseurs synthétisés précédemment sont utilisés pour la photodégradation du colorant : bleu de méthylène. Le tableau 4.2 donne quelques caractéristiques de ce colorant.

Tableau 4.2 : Caractéristiques de bleu de méthylène

caractéristiques	Bleu de méthylène
Synonyme	C.I.52015 C.I. Basic Blue 9
Structure moléculaire	
pK _a	5,8
Masse molaire	319,86 g. mol ⁻¹
Solubilité	50 g.l ⁻¹ eau à 20 °C 10 g.l ⁻¹ éthanol à 20 °C
λ _{max} (nm)	664

4.6.3. Photolyse du colorant

70 ml de la solution du colorant BM de concentration (10 mg.l⁻¹) a été mise dans le réacteur, et exposée à une irradiation UV-Vis en absence du catalyseur sous agitation magnétique pendant 4 heures. Ensuite, des échantillons de 3 ml sont prélevés à la seringue à 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, et 240 minutes.

L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

4.6.4. Cinétique d'adsorption de colorant sur les catalyseurs

La solution du colorant BM de concentration (10 mg.l^{-1}) a été mise dans le réacteur enveloppé par le papier aluminium ; avec une concentration en catalyseur de ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) et en absence de l'irradiation UV-Vis. A l'instant $t = 0$, débute la cinétique d'adsorption. Ensuite, des échantillons de 3 ml sont prélevés à la seringue à 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, et 180 minutes. Les échantillons contenant de la poudre des catalyseurs sont centrifugés. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

4.6.5. Activité photocatalytique des catalyseurs

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous.

Une concentration de ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) des différents photocatalyseurs synthétisés, a été ajoutée à 70 ml de la solution aqueuse de BM de concentration (10 mg.l^{-1}), les suspensions ont été mises sous agitation magnétique.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption du colorant en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du colorant en solution, variable en fonction du rapport CdS/CuS. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée, et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le rapport CdS/CuS.

Après 30 minutes d'adsorption, C'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique. La lampe est allumée et le chronomètre est déclenché.

Ensuite, la variation de la concentration en solution du colorant à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est de 240 minutes (4 heures). Des échantillons de 3 ml sont prélevés à la seringue à 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 minutes. Ces prélèvements contenant de la poudre des catalyseurs sont centrifugés. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

- Il est important de noter que tous les expériences ont été fait a pH de la solution (pH= 6,60-6,75), et à la température ambiante (T= 18-19,5 °C).

4.6.6. Effet des paramètres opérationnels

4.6.6.1. Effet de la température de synthèse

Une concentration de (0,40 g.l⁻¹) de catalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) synthétisé à différentes températures (120, 140, et 160 °C), a été ajoutée à 70 ml de la solution aqueuse de BM de concentration (10 mg.l⁻¹), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

4.6.6.2. Effet de la puissance de calcination

Une concentration de (0,40 g.l⁻¹) de catalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) calciné dans un four à micro-ondes à différentes puissances (P3, P5, et P7), a été ajoutée à 70 ml de la solution aqueuse de BM de concentration (10 mg.l⁻¹), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

4.6.6.3. Effet de la concentration en catalyseur

Quatre concentrations différentes (0,20 ; 0,40 ; 0,60 et 0,80 g.l⁻¹) de catalyseur Hét-CdS/CuS(98/2), ont été ajoutées à 70 ml de la solution aqueuse de BM de concentration (10 mg.l⁻¹), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

4.6.6.4. Effet de la concentration en polluant

Une concentration de (0,40 g.l⁻¹) de catalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) a été ajoutée à 70 ml des solutions de BM de concentrations différentes (5 ; 10 ; 20 ; et 30 mg.l⁻¹), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

4.6.6.5. Effet du pH de la solution

Une concentration de (0,40 g.l⁻¹) de photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) a été ajoutée à 70 ml de la solution de BM de concentration (10 mg.l⁻¹), à cinq pH (pH=4 ; pH=5 ; pH de la solution=6,70 ; pH=9 et pH=11), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5). Le pH des solutions a été ajusté par des solutions de NaOH (0,5 N) et HNO₃ (0,5 N).

4.6.6.6. Effet de la dispersion par ultrason

Afin d'étudier l'effet de la dispersion des nanoparticules par ultrason, sur le taux de dégradation du colorant. Une concentration de (0,40 g.l⁻¹) des nanocomposites Hét-CdS/CuS(98/2), a été dispersée dans la solution de BM (10 mg.l⁻¹) à l'aide d'un ultrason pendant 15 mn. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

4.7. Etude cinétique de dégradation photocatalytique

Les résultats expérimentaux de photodégradation du colorant BM sont analysés par application du modèle de Langmuir-Hinshelwood donné par l'équation :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1+K.C} \quad (4.3)$$

La simplification de cette équation donne :

$$-dC \left(\frac{1}{C} + \frac{K.C}{C} \right) = k.K. dt.$$

$$-\frac{dC}{C} - K. dC = k.K. dt.$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\int_C^{C_0} \frac{dC}{C} + \int_C^{C_0} K \cdot dC = \int_0^t k \cdot K \cdot dt$$

$$[\text{Ln}C]_C^{C_0} + K \cdot (C_0 - C) = k \cdot K \cdot t + \text{cte.}$$

A $t=0$; $C=C_0$; $\text{cte}=0$; on obtient l'équation :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} \right) + K \cdot (C_0 - C) = k \cdot K \cdot t.$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} \right) = k \cdot K \cdot t = k_{\text{app}} \cdot t \quad (4.4)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k_{\text{app}} \cdot t} \quad (4.5)$$

Le tracé de $\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} \right)$ en fonction du (t) représente une droite, la pente est égale à la constante k_{app} .

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les résultats relatifs aux caractérisations des matériaux synthétisés, suivis par ceux des tests photocatalytiques.

5.2. Résultats de caractérisation

5.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les différentes phases cristallines des catalyseurs.

Les diffractogrammes DRX du CdS et CuS pur sont présentés dans la figure 5.1 :

La figure 5.1(A) présente le diffractogramme du sulfure de cadmium, ce dernier montre des pics de diffraction à $2\theta = 26,6348^\circ$; $43,9818^\circ$ et $52,1144^\circ$. Tous les pics sont indexés et attribués à la présence du CdS cristallisant dans la phase cubique, ce qui a été observé dans les travaux [63-65].

- P.K. Khanna et V. Subbarao ont montré que l'utilisation de différents sels métalliques pour la préparation du sulfure de cadmium, donne différentes formes cristallographiques [66], ils ont trouvé que l'acétate de cadmium donne la forme cubique, alors que l'utilisation du chlorure de cadmium conduit à la phase hexagonale.

Les pics de diffraction sont larges ce qui montre la nature nanocristalline des catalyseurs préparés [63,65]. Il est connu que la phase cubique est métastable [64].

Le diffractogramme de la figure 5.1(B), montre des pics de diffraction à $2\theta = 29,3003^\circ$; $31,6406^\circ$; $32,5358^\circ$; $48,0508^\circ$; $52,1144^\circ$; et $59,5411^\circ$; caractéristiques de la phase cristalline hexagonale du CuS [63].

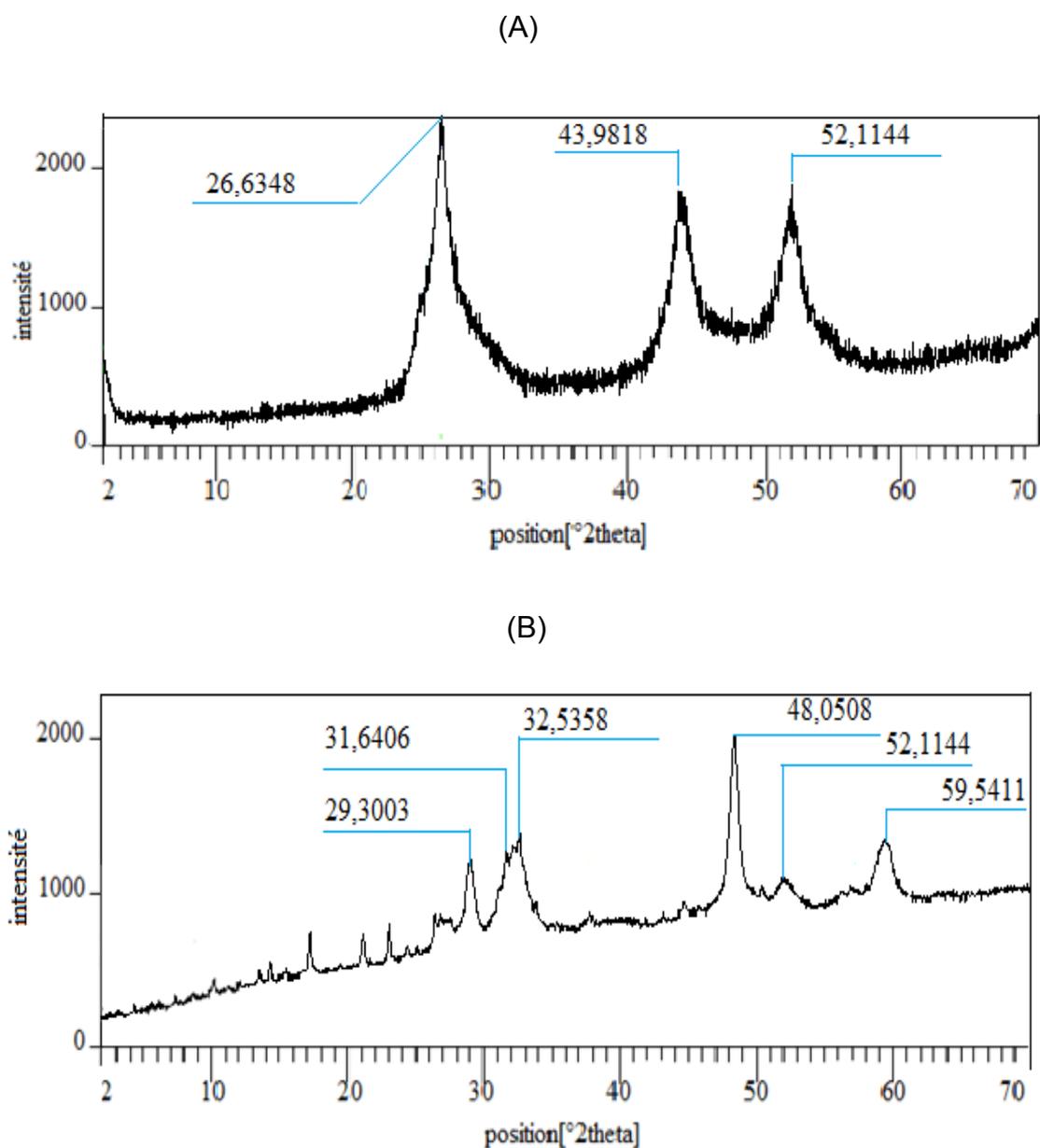


Figure 5.1 : Diffractogrammes DRX : (A) CdS, (B) CuS

Les diffractogrammes des échantillons préparés à différents pourcentages en cuivre (2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 et 50%) sont regroupés dans la figure 5.2. Trois pics de diffraction ont été détectés dans tous les diffractogrammes, correspondant à $2\theta = 26,6348^\circ$; $43,9818^\circ$ et $52,1144^\circ$ caractérisant la phase cristalline cubique des nanocomposites synthétisés [61].

Les rapports à faible pourcentage en cuivre (2 ; 5 ; et 10%), ne présentent pas des pics caractéristiques de la phase cristalline du CuS.

- Y. Wang et al. [62], ont préparé les nanocomposites Zn-Cu-Cd-S, ils ont montré que la faible quantité des ions Cu^{2+} ajoutée (< 8% molaire), n'a pas un effet notable sur les propriétés cristallographiques des sulfures préparés.

Pour les catalyseurs à 20% et 30% en cuivre, la présence du CuS n'est mise en évidence que par l'apparition d'un pic localisé à $2\theta = 48,0508^\circ$. A des pourcentages plus élevés (50%) d'autres pics apparaissent à $2\theta = 29,3003^\circ$; $31,1143^\circ$; et $59,5411^\circ$ caractéristique de la phase cristalline du CuS.

- H. Xie et al. [67], ont préparé des films minces de CdS:Cu, Les diffractogrammes DRX indiquent que ces films possédaient une phase hexagonale du CdS, l'exception de la présence des pics de cuivre existait avec des quantités de dopage en cuivre plus élevé (> 40%).

Les diffractogrammes ne montrent pas des pics supplémentaires correspondant à des phases d'impuretés ce qui montre que les catalyseurs sont bien purifiés.

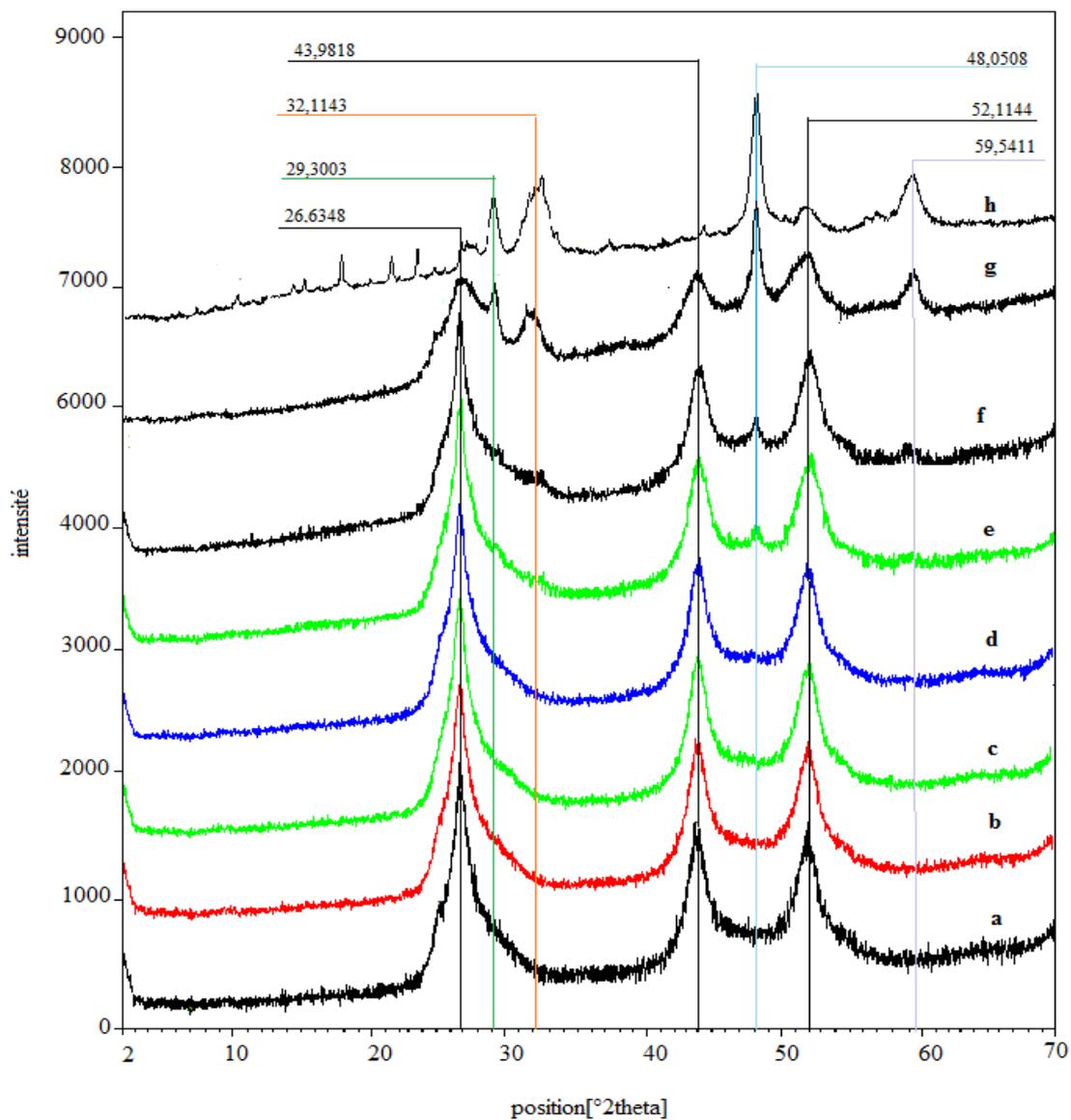


Figure 5.2 : Diffractogrammes DRX des nanocomposites :

(a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10),
 (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) CuS.

Dans la figure 5.3. On a superposé les diffractogrammes de la figure 5.2 l'un sur l'autre, On remarque un élargissement progressif des trois pics de diffraction avec la croissance de la quantité du CuS, suggérant la diminution systématique de la taille des particules. Le même phénomène a été rapporté par : S. Naghiloo et al. [59], et L. Wang et al. [68]. Ce changement successif indique que le CdS et le CuS ne sont pas mélangés mécaniquement, mais une hétérojonction qui a été formée [69,70].

- L. Wang et al. [68], ont montré que l'élargissement progressif des trois pics de diffraction des nanocomposites $Cd_{1-x}Zn_xS$ avec la croissance de la quantité du ZnS, est dû à la décroissance de la taille de ces particules. Ils ont étudié la relation entre la Composition (x), et les constantes de réseau (a) des échantillons préparés. Les constantes de réseau des nanocomposites, diminués linéairement avec l'augmentation de la quantité du ZnS, ils ont attribué ça au faible rayon du Zn^{2+} (0.74Å) par rapport à celui du Cd^{2+} (0.97Å). Le même raisonnement a été rapporté aussi par M. Liu et L. Guo [69].

la figure 5.4. représente les diffractogrammes des nanocomposites Hét-CdS/CuS(98/2), synthétisés à différentes température (120, 140, et 160°C). On remarque que les trois diffractogrammes sont identiques, donc le traitement thermique n'a pas changé la phase cristalline cubique des particules, ce qui a été montré par l'étude de M., Liu et L., Guo [69].

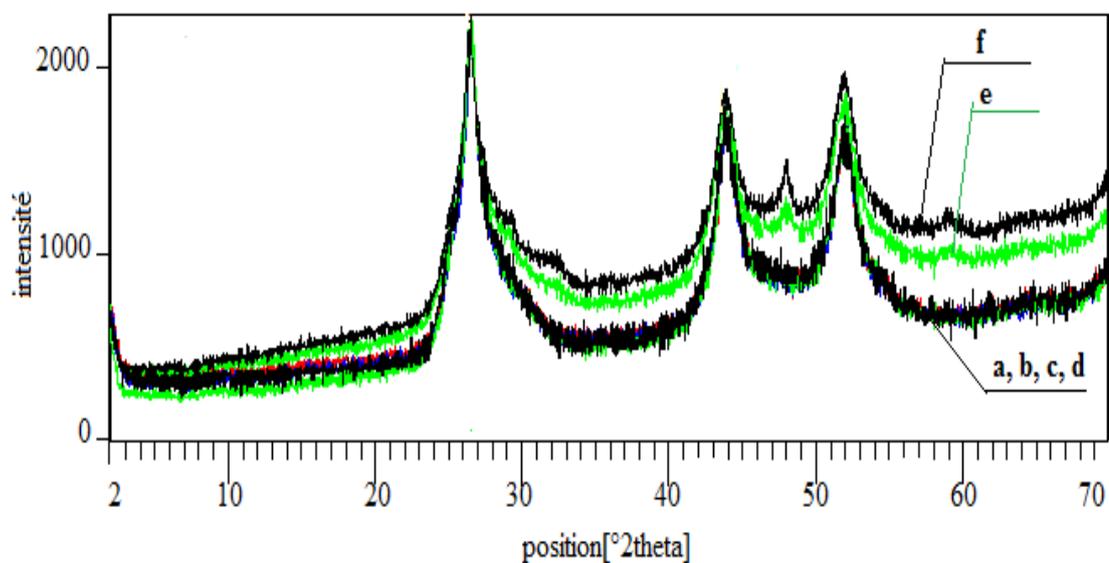


Figure 5.3 : Diffractogrammes DRX des nanocomposites :
 (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét-CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10),
 (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30).

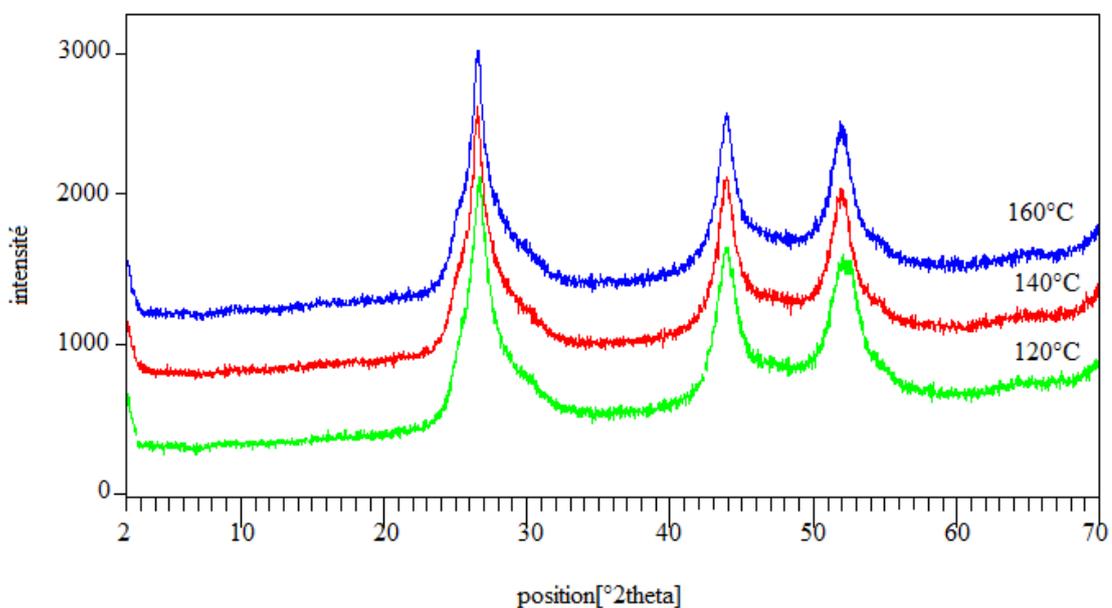


Figure 5.4 : Diffractogrammes DRX de photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) synthétisés à différentes températures.

5.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des nanocomposites préparés.

La figure 5.5 représente les micrographes MEB à trois agrandissements des échantillons : CdS, Hét-CdS/CuS(98/2), Hét-CdS/CuS(95/5), Hét-CdS/CuS(80/20), et CuS.

L'image MEB montre que des sphères creuses de diamètres différents ont été formées. Il peut être observé que les sphères sont constituées de nanoparticules en cluster. En outre, la surface de ces sphères est rugueuse et beaucoup de nanoparticules avec des tailles nanométriques peuvent être observé sur la surface.

Dans les micrographes des échantillons Hét-CdS/CuS(98/2), Hét-CdS/CuS(95/5) (figure 5.5 (B3 et C3)), Les surfaces des sphères apparaissent homogène et semblable, ceci montre qu'il y a une bonne hétérojonction entre les deux semi-conducteurs à faible pourcentage en cuivre (2% et 5%).

Par contre, à des pourcentages plus élevé en cuivre (20%), (figure 5.5 (D1, D2, et D3)) la surface apparaisse plus rugueuse et des particules d'une couleur blanche sont clairement observé, ces particules sont compatible avec les particules de la figure 5.6 (F1 et F2), où le cuivre a été ajouté en deuxième étape, donc on peut attribuer les taches blanche au CuS, qui se localise à la surface des sphères lorsqu'il a été ajouté en deuxième étape ou bien avec des quantités plus élevées ($\geq 20\%$).

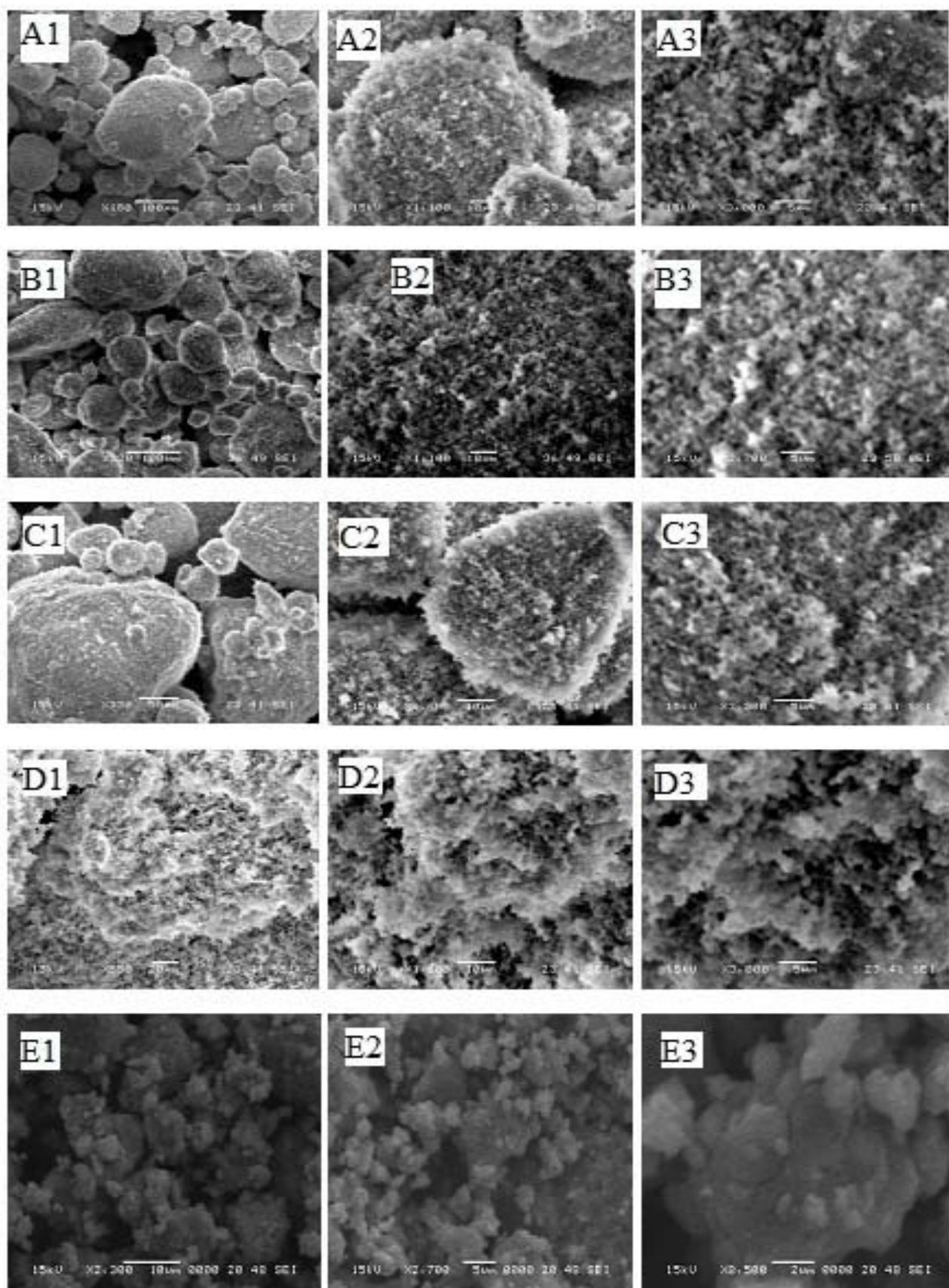


Figure 5.5 : Micrographes MEB à trois agrandissement de : (A) CdS, (B) Hét-CdS/CuS(98/2),(C) Hét-CdS/CuS(95/5), (D) Hét-CdS/CuS(80/20), et (E) CuS.

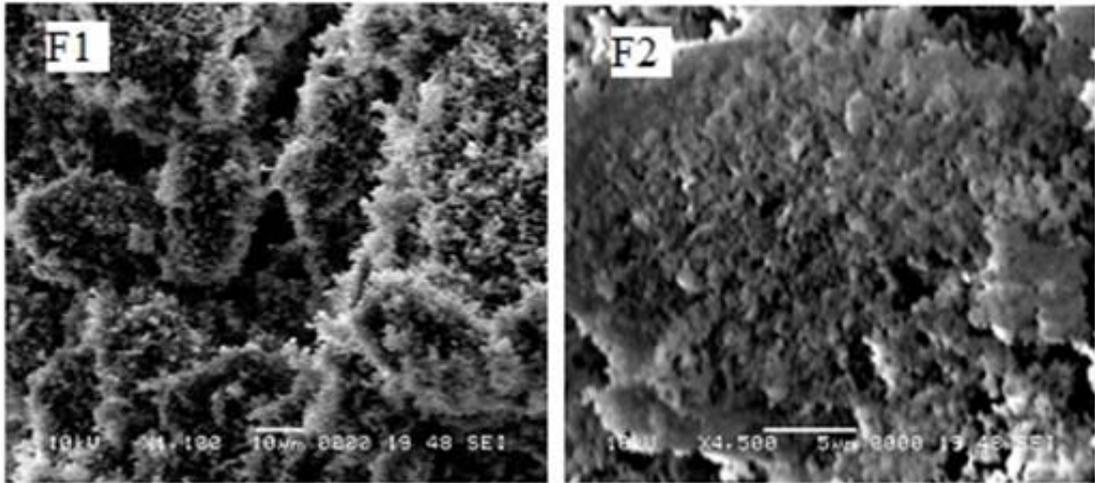


Figure 5.6 : Micrographes MEB à deux agrandissements du photocatalyseur Surfa-CdS/CuS(98/2).

- W. Zhang et R. Xu [61], ont préparé le photocatalyseur $\text{CuS}_{(y)}\text{-Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, la caractérisation de ce dernier par la microscopie électronique à transmission TEM, a montré que des nanosphères creuses de 20 à 30 nm de diamètre ont été formées. Ils ont observé que les nanosphères sont constituées de nanoparticules d'environ 5 nm de taille.
- L'étude de Y. Wang et al. [62], a montré que la surface des nanosphères du photocatalyseur Zn-Cu-Cd-S est rugueuse, et beaucoup de nanoparticules avec des tailles variant de quelques nanomètres à environ 20 nm ont été clairement observées sur la surface, en particulier pour les échantillons préparés avec une quantité plus élevée du cuivre au cours de la deuxième étape de synthèse.

5.3. Tests photocatalytiques

Plusieurs expériences ont été fait pour investir l'activité photocatalytique des nanocomposites synthétisés, les solutions aqueuses du colorant BM sont traitées par les nanocomposites : CdS, CuS, Hét-CdS/CuS, Ultra-CdS/CuS et surfa-CdS/CuS sous irradiation UV-Vis ou à l'obscurité pour l'étape d'adsorption.

5. 3.1. Test de photolyse

Dans cette partie, la solution aqueuse du colorant BM (10 mg.l^{-1}) est traitée par irradiation UV-Vis en absence de photocatalyseur, les résultats de photolyse sont illustrées dans la figure 5.7 ($C/C_0 = f(t)$, où C est la concentration de la solution colorée à temps t ; C_0 est la concentration initiale ; et t est le temps d'irradiation).

D'après cette figure, l'expérience de photolyse a montré que moins de 1% de bleu de méthylène a été dégradé après quatre heures d'irradiation, ce qui indique que le colorant a une bonne photostabilité sous irradiation de la lumière UV-Vis.

De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

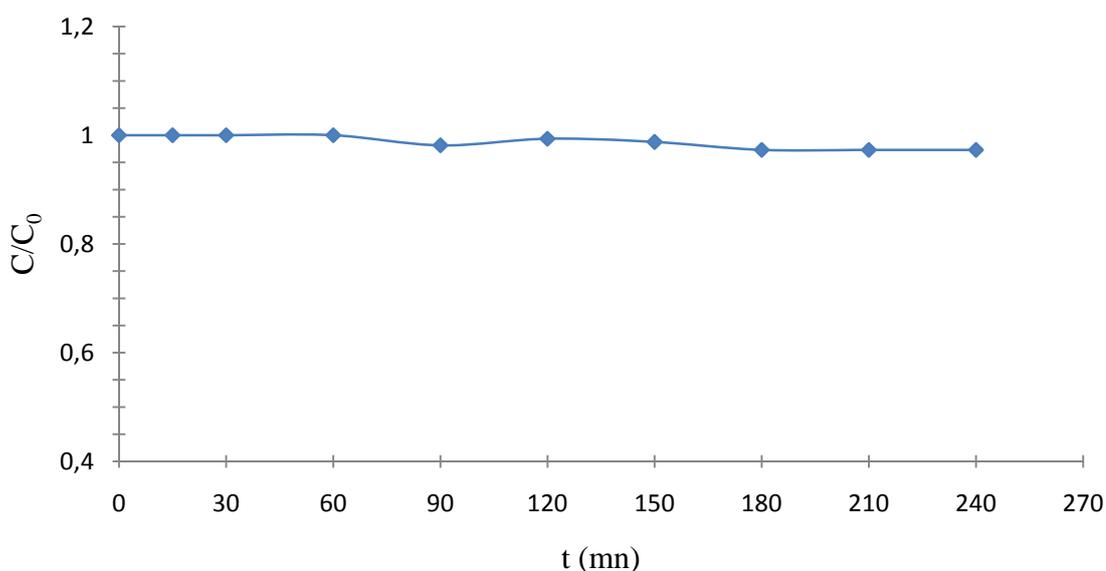


Figure 5.7 : Photolyse du colorant BM (10 mg.l^{-1}) sous irradiation UV-Vis.

5.3.2. Cinétique d'adsorption du colorant

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessite un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase aqueuse, jouent un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique.

Nous représentons l'adsorption du colorant en présence des photocatalyseurs, et en absence de la lumière sur les figures (5.8 - 5.11). Ainsi les taux d'adsorption sont donnés dans les tableaux (5.1 - 5.4).

D'après les résultats obtenus, on constate que les taux d'adsorption sont faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une 30 min. on remarque aussi, que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température de synthèse, et la puissance de calcination, ceci peut être dû à la formation des agrégats à haute température.

On peut dire, que le photocatalyseur seul n'arrive pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation du colorant.

Tableau 5.1 : Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).

Photocatalyseurs	Taux d'adsorption (%)
CdS	9,09
Hét-CdS/CuS(98/2)	11,36
Hét- CdS/CuS(95/5)	13,29
Hét-CdS/CuS(90/10)	16,09
Hét-CdS/CuS(80/20)	18,87
Hét-CdS/CuS(70/30)	21,46
Hét-CdS/CuS(50/50)	24,47
Hét-CdS/CuS(30/70)	26,62
Hét-CdS/CuS(10/90)	28,27
CuS	29,77

Tableau 5.2 : Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour les nanocomposites CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisés par différentes méthodes.

Photocatalyseurs	Taux d'adsorption (%)
Hét-CdS/CuS(98/2)	11,36
Ultra-CdS/CuS(98/2)	12,01
surfa-CdS/CuS(98/2)	9,01

Tableau 5.3 : Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.

Température de synthèse ($^{\circ}\text{C}$)	Taux d'adsorption (%)
120	11,36
140	9,45
160	5,12

Tableau 5.4 : Taux d'adsorption du colorant BM (10 mg.l^{-1}) pour le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), calciné à différentes puissances.

Puissance de calcination	Taux d'adsorption (%)
sans calcination	11,36
P3	11,87
P5	9,54
P7	7,84

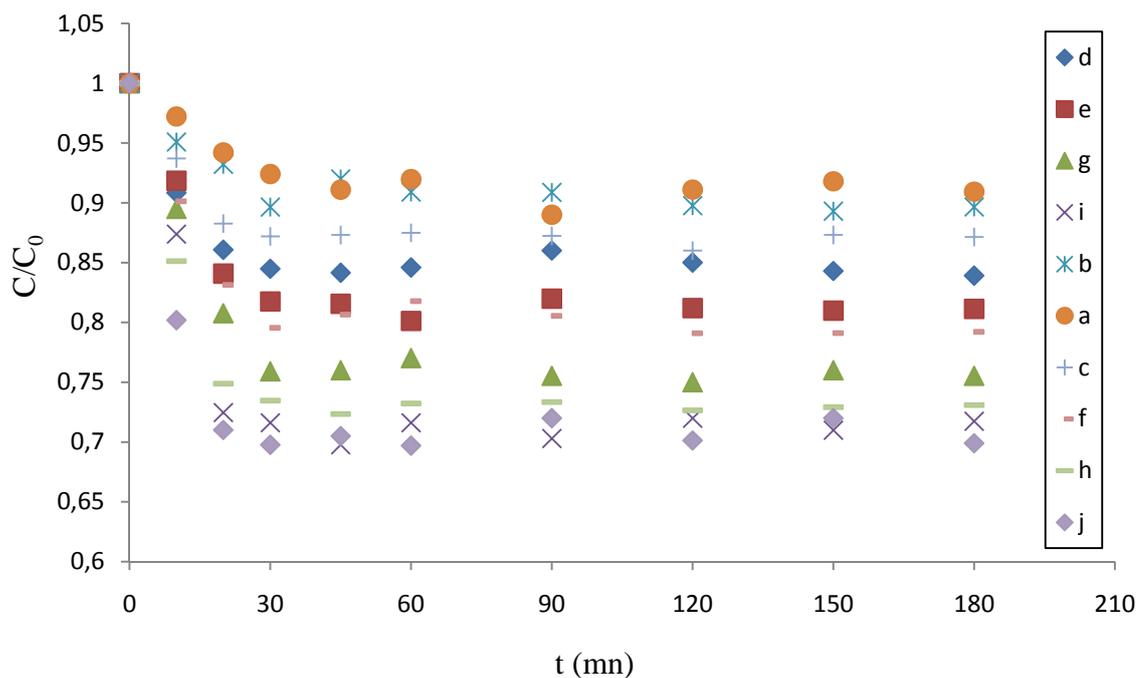


Figure 5.8 : Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps en présence des différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét- CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) Hét-CdS/CuS(30/70), (i) Hét-CdS/CuS(10/90), (j) CuS.

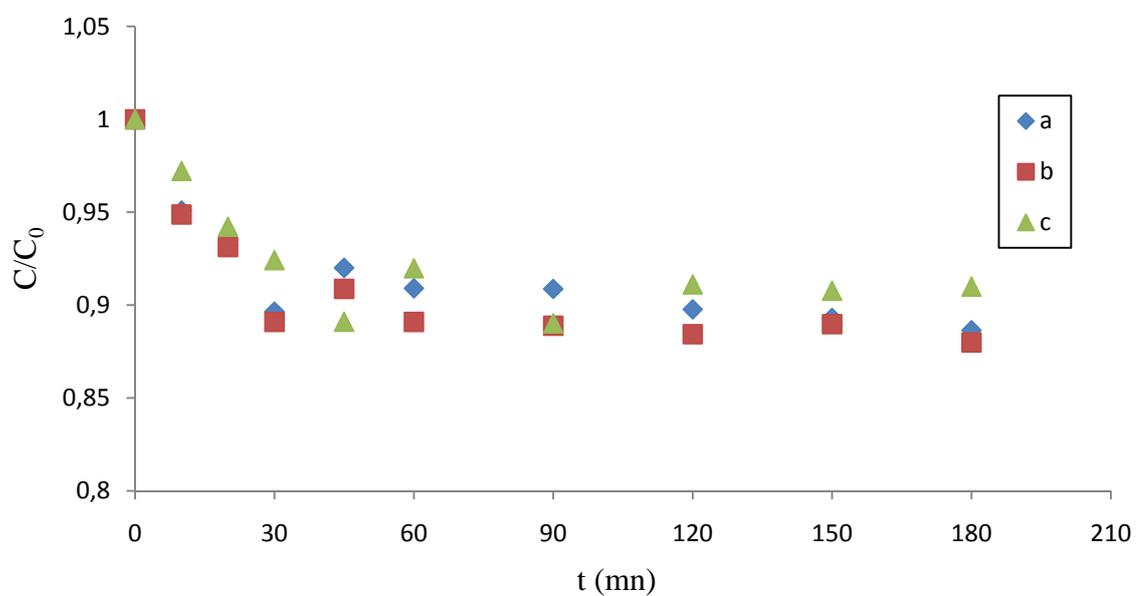


Figure 5.9 Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps en présence des différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) Hét-CdS/CuS(98/2), (b) Ultra-CdS/CuS(98/2), (c) surfa-CdS/CuS(98/2).

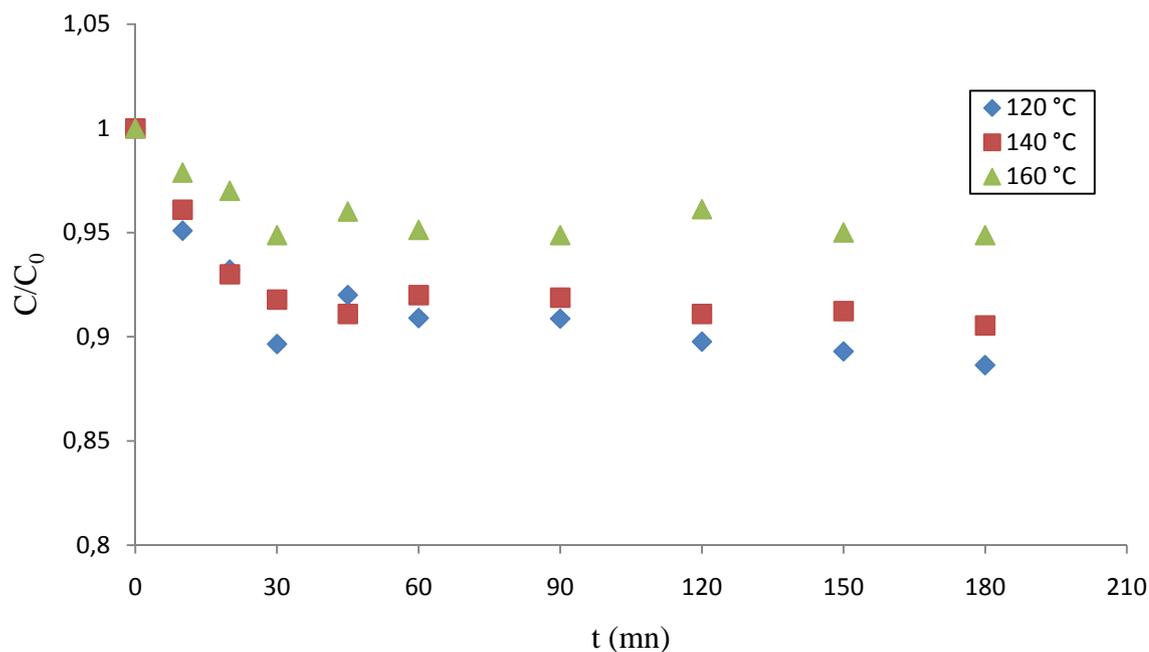


Figure 5.10 : Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.

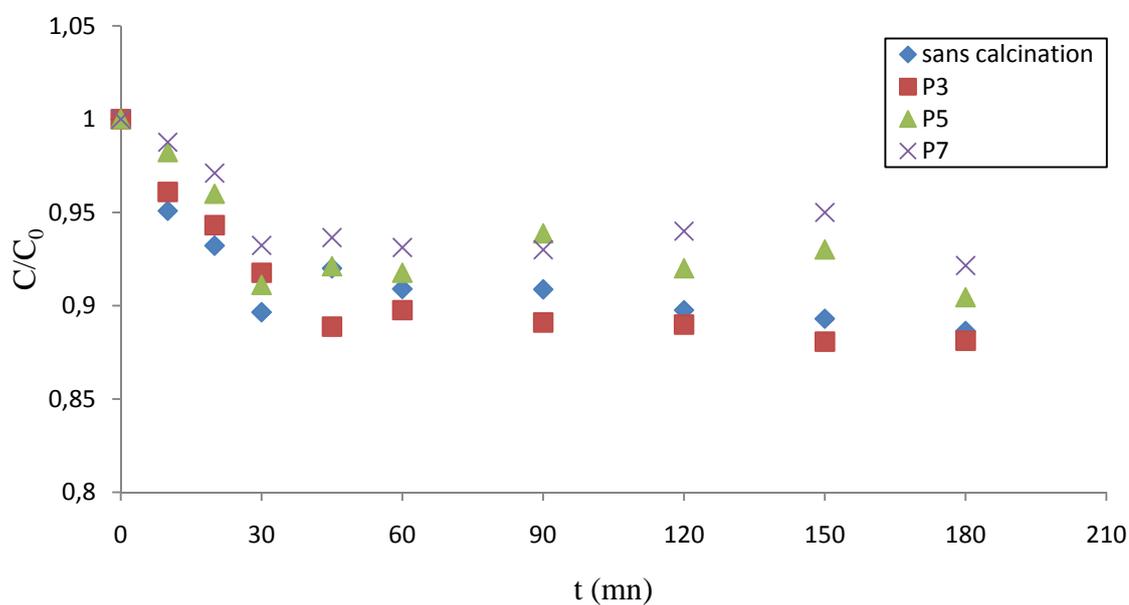


Figure 5.11 : Taux d'adsorption de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), calciné à différentes puissances.

5.3.3. Test de photodégradation du colorant

5.3.3.1. Activité photocatalytique des catalyseurs

On a choisi une concentration en colorant de (10 mg. l^{-1}), et la concentration du photocatalyseur est fixée ($0,40 \text{ g. l}^{-1}$). On applique ces conditions sur tous les photocatalyseurs afin de choisir le meilleur photocatalyseur. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 5.13 et 5.14. Ainsi les taux de dégradation sont donnés dans les tableaux 5.5 et 5.6.

D'après ces figures on remarque que :

Les courbes dans la figure 5.13 ; donnent le classement des photocatalyseurs Hét-CdS/CuS selon le taux de dégradation, d'où le meilleur nanocomposite est Hét-CdS/CuS(98/2).

Le cuivre en faible pourcentage : inférieur ou égale 10% (2 ; 5 ; et 10%) améliore la photodégradation. Cela est expliqué par le fait que les deux semi-conducteurs sont excités sous l'irradiation UV-Vis, les électrons sont injectés du CuS vers le CdS. Il en résulte alors une forte concentration des électrons dans la bande de conduction du CdS, car à l'injection des électrons par le CuS s'ajoutent les électrons générés naturellement par le CdS. L'interface CdS/électrolyte est par conséquent très riche en électron. Les trous générés dans la bande de valence du CdS sont transférés vers la bande de valence du CuS. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le CuS. Il en résulte également, une grande concentration en trous à l'interface CuS/électrolyte. Les électrons et les trous peuvent réagir pour produire des radicaux libres (O_2 et $\text{OH}\cdot$) qui dégradent le colorant (Figure 5.12).

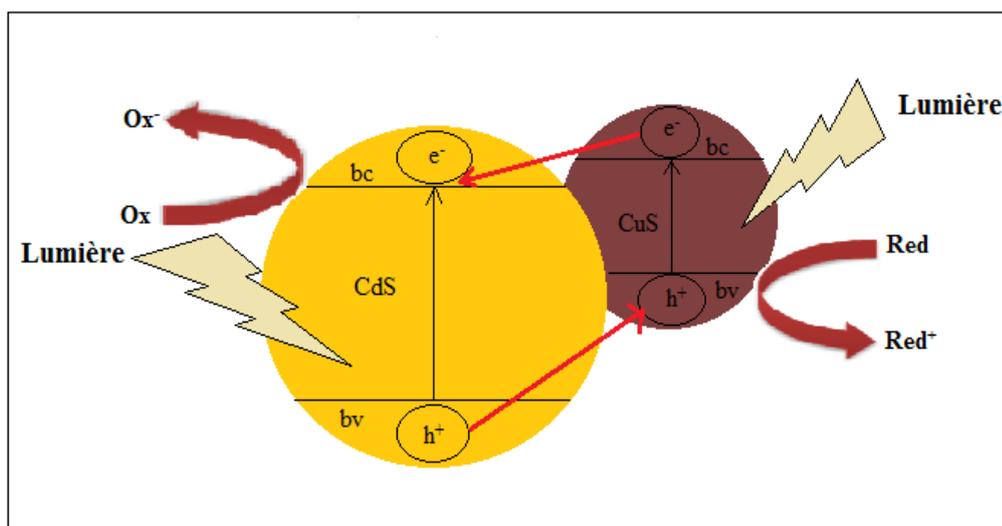


Figure 5.12: Le transfert de charge entre le CuS et le CdS en hétérojonction sous la lumière UV-Vis.

Précisions:

Les processus que nous décrivons se produisent dans le cas où les bandes d'énergies des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les une par rapport aux autres, et que les processus de recombinaisons sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergies peuvent être envisagées, et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes [35].

Les nanocomposites qui ont des pourcentages en cuivre supérieur ou égale à 20% (20 ; 30 ; 50 ; 70 ; et 90%), présentent des taux de dégradation inférieurs à celui du CdS, cela s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration en CuS induite la formation d'un film, qui va encapsuler les particules du CdS comme le montre l'image MEB (Figure 5.5 (D)). Ceci a pour effet d'empêcher l'arriver de la lumière et l'excitation de CdS. Ce film a pour effet aussi, de bloquer les électrons de la bande de conduction du CdS provenant de l'excitation du CuS. Par conséquent, les électrons ne peuvent pas réagir pour produire des radicaux et dégrader le colorant.

Les semi-conducteurs CdS et CuS donnent une dégradation moins que celle des hétérojonctions (2 ; 5 ; et 10%), cela est due à la recombinaison rapide (électrons/trous).

Les courbes de la figure 5.14 ; montre que :

Les nanocomposites Surfa-CdS /CuS(98/2) et Ultra-CdS /CuS(98/2) présentent des taux de dégradation très faible par rapport au catalyseur Hét-CdS /CuS(98/2), malgré que le pourcentage en CuS est le même, mais la méthode de préparation est différente ; ceci peut être expliquer aussi par la formation d'un film du CuS à la surface du CdS (comme le montre l'image MEB Figure 5.6), parce que dans les deux cas la quantité du CuS a été ajoutée après la formation du CdS.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par les travaux des chercheurs suivants :

- D. Li et C. Pan [4], ont montré que les micro-nanocomposites TiO_2/CuS présentaient une forte absorption dans la région de la lumière visible ; et l'efficacité de séparation des charges a été renforcée par l'hétérojonction.
- Y. Bessekhoud [35], a préparé l'hétérojonction TiO_2/CdS à différents pourcentages massique du semi-conducteur (CdS) par rapport à la masse totale du catalyseur (10%, 30% et 50%), il a trouvé que les jonctions obtenues présentaient une faible efficacité par rapport au CdS pur pour dégrader le colorant orange II. Il a attribué ça à la recouverte de la surface de TiO_2 par un film de CdS, et le contact entre la solution et le TiO_2 est insuffisant pour permettre une formation efficace des radicaux.
- S. Naghiloo et al. [59], ont préparé les nanocomposites $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ avec différentes teneurs en cuivre ($0,00 \leq x \leq 0,15$), ces nanocomposites présentaient une activité photocatalytique pour la dégradation de BM, supérieure à celle du ZnS.
- D'autre part, W. Zhang et R. Xu [61], ont préparé les nanocomposites $\text{CuS}(y)\text{-Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ($0,3 < x < 0,8$) ; avec différentes teneurs en cuivre ($0\% < y < 15,8\%$). Le dopage en cuivre a augmenté la production d'hydrogène de $29 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ à $550 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ et $624 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$; après l'ajout de 5,9% et 11,1% en moles respectivement du cuivre.

- G. Liu et al. [71], ont préparé le photocatalyseur $\text{Cd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{Zn}_{0,89}\text{S}$ par la méthode de coprécipitation. Ils ont montré que ce catalyseur a une forte activité pour la production d'hydrogène, comparé à celui de $\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$ et $\text{Cu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{S}$.

Tableau 5.5 : Taux de dégradation du colorant BM (10 mg. l^{-1}) par différents nanocomposites ($0,40 \text{ g. l}^{-1}$).

Photocatalyseurs	Taux de dégradation (%)
CdS	68,01
Hét-CdS/CuS(98/2)	89,46
Hét- CdS/CuS(95/5)	86,33
Hét-CdS/CuS(90/10)	75,23
Hét-CdS/CuS(80/20)	51,23
Hét-CdS/CuS(70/30)	49,01
Hét-CdS/CuS(50/50)	32,63
Hét-CdS/CuS(30/70)	32,29
Hét-CdS/CuS(10/90)	22,11
CuS	17,09

Tableau 5.6 : Taux de dégradation du colorant BM (10 mg. l^{-1}) par les nanocomposites CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g. l}^{-1}$), préparés par différentes méthodes.

Photocatalyseurs	Taux de dégradation(%)
Hét-CdS/CuS(98/2)	89,46
Surfa-CdS/CuS(98/2)	24,21
Ultra-CdS/CuS(98/2)	56,63

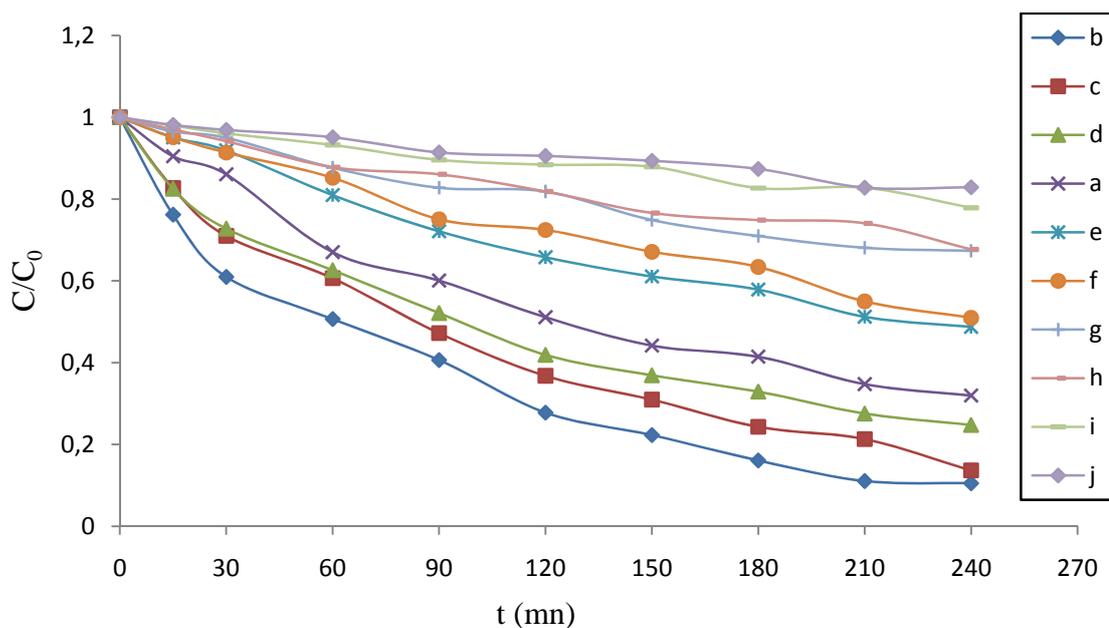


Figure 5.13 : Taux de photodégradation de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$): (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét- CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) Hét-CdS/CuS(30/70), (i) Hét-CdS/CuS(10/90), (j) CuS.

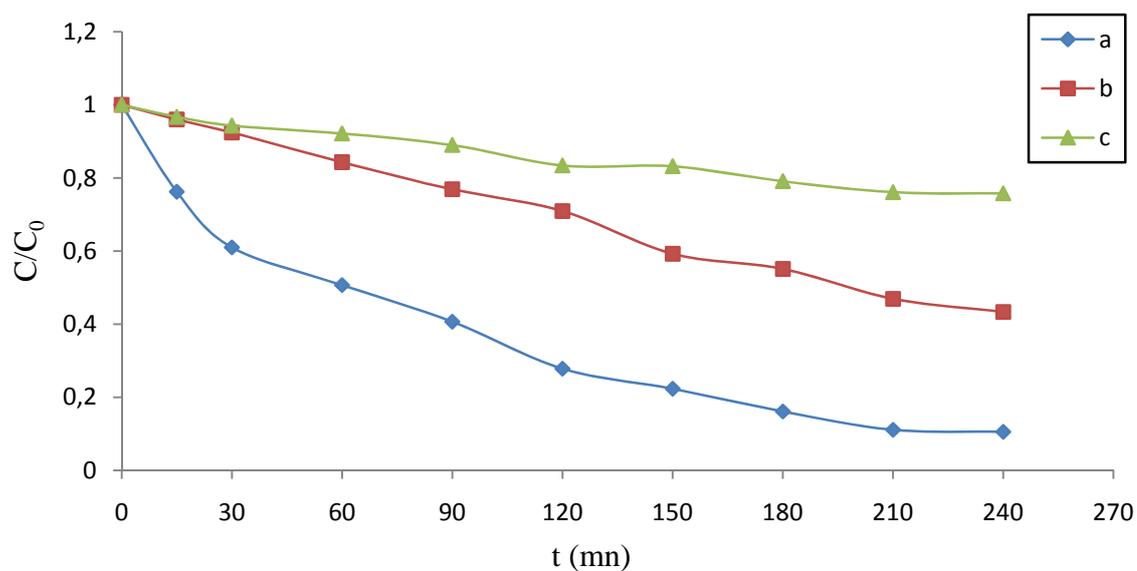


Figure 5.14 : Taux de photodégradation de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) Hét-CdS/CuS(98/2), (b) Ultra-CdS/CuS(98/2), (c) surfa- CdS/CuS(98/2).

- Spectres UV-Visible de décoloration

La figure 5.15 montre la variation de l'intensité d'absorption des spectres UV-Vis en fonction du temps dans le domaine (350 - 900 nm). Le colorant BM montre un pic d'absorption à 663 nm, la dégradation a été confirmée par le changement de l'intensité d'absorption de ce pic.

Le pic d'absorption qui correspond au colorant diminue et finalement presque disparu au cours de la réaction, ce qui indique que le colorant a été dégradé.

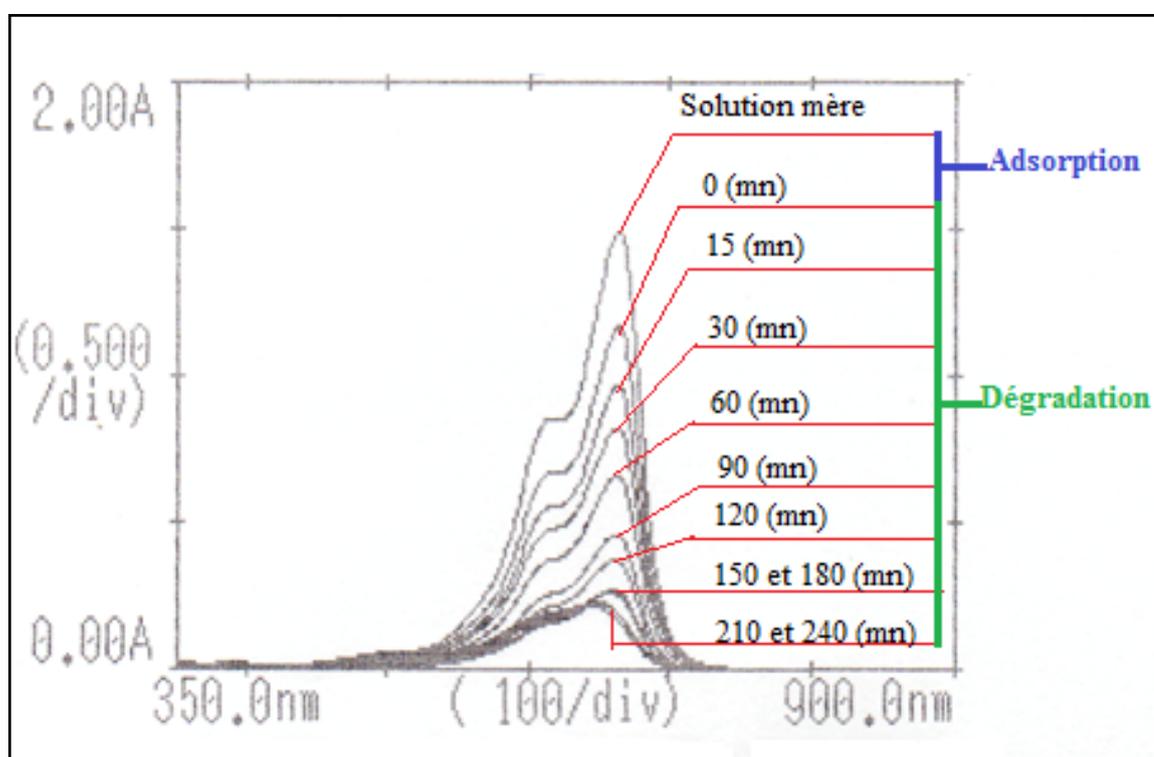


Figure 5.15 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction de temps, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).

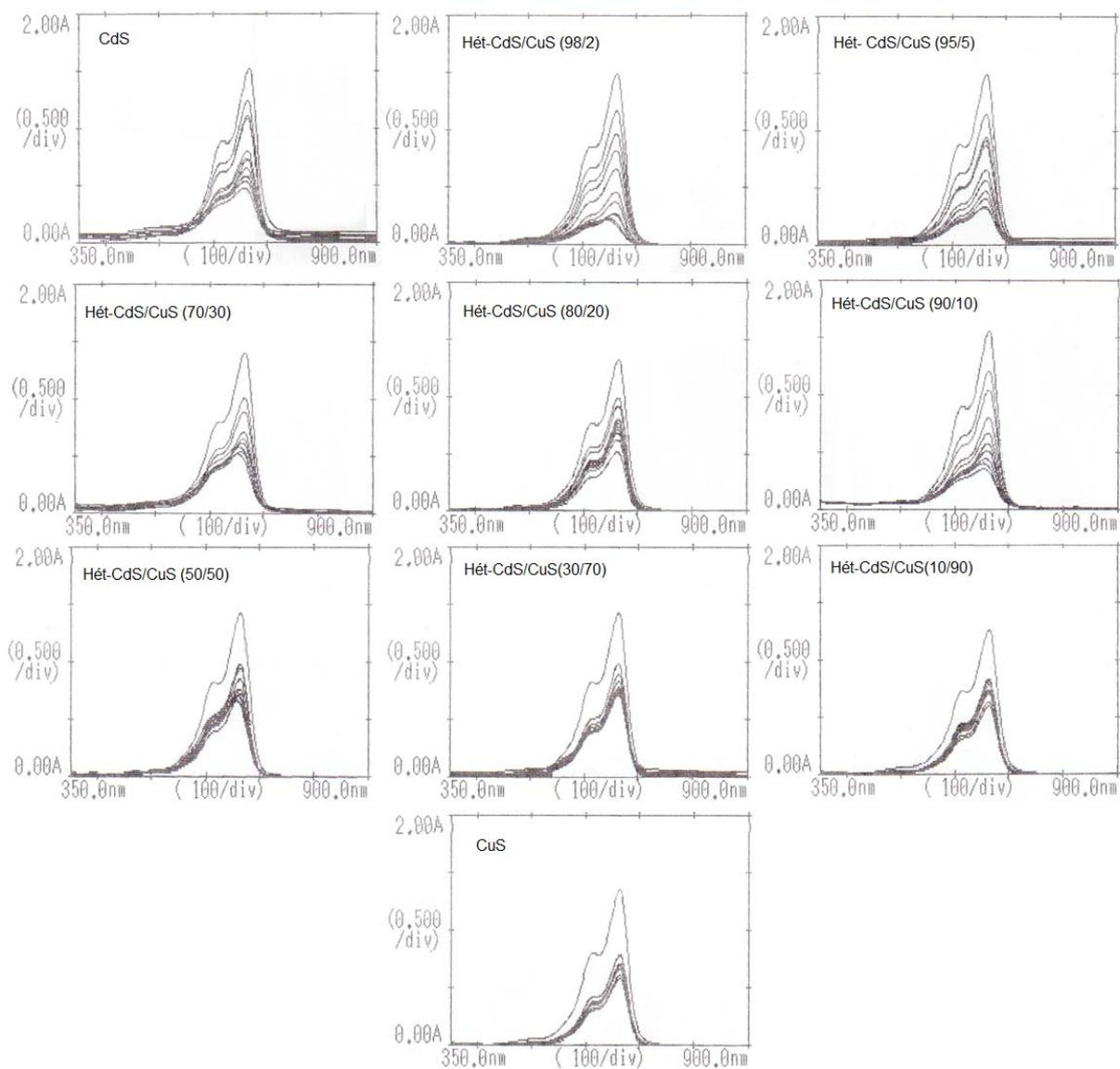


Figure 5.16: Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par différents nanocomposites Hét-CdS/CuS ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).

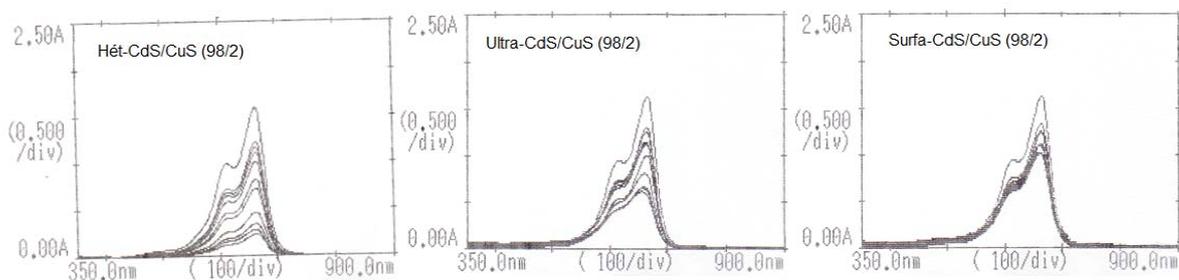


Figure 5.17 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par les nanocomposites CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), préparés par différentes méthodes.

5.3.3.2. Effets des paramètres opérationnels

Nous avons sélectionné dans cette partie le catalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) pour étudier l'effets des paramètres opérationnels sur la dégradation du colorant.

a. Effet de la température de synthèse

La figure 5.18, représente la photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2), synthétisé à différentes températures. Les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) synthétisé à différentes températures.

La température de synthèse (°C)	Taux de dégradation (%)
120	89,46
140	62,58
160	17,60

Le taux de dégradation du colorant BM à 120°C atteint 89,46% après quatre heures d'irradiation, cette activité présente une diminution lorsque la température de traitement a été augmentée à 140 et à 160°C . La diminution de l'activité photocatalytique peut être attribuée à la décroissance de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de synthèse a cause de la formation des agrégats.

- Dans l'étude de L. Song et al. [64], la dégradation du colorant BM par le catalyseur $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{S}$ synthétisé à 120°C atteint 96% ; cette activité a été diminuée pour les températures de synthèse 130 et 140°C . Il a été montré dans cette étude que le maximum d'absorption de la lumière visible des trois échantillons est le même, ce qui indique que leur activité n'a été pas changée, ce qui est changé c'est la surface spécifique. Pour étudier ce problème, les surfaces spécifiques des échantillons obtenus à 120 ; 130 ; et 140°C ont été mesurées et elles sont : 38 ; 32 et $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement.

- M. Liu et L. Guo [69], ont montré dans leur étude que le degré de cristallinité du catalyseur $\text{Cd}_{0,5}\text{-Zn}_{0,5}\text{-S}$ augmente avec l'augmentation de la température de synthèse de 130°C à 230°C , mais l'activité de production d'hydrogène atteint le maximum à 180°C , et toute augmentation ne favorise pas cet activité. Ils ont attribué ça à la surface spécifique qui a été diminuée avec l'augmentation de la température de synthèse, malgré que la cristallinité ait été améliorée. Ainsi une température critique est nécessaire pour équilibrer le conflit de cristallinité et de la surface spécifique pour obtenir la plus grande activité photocatalytique.

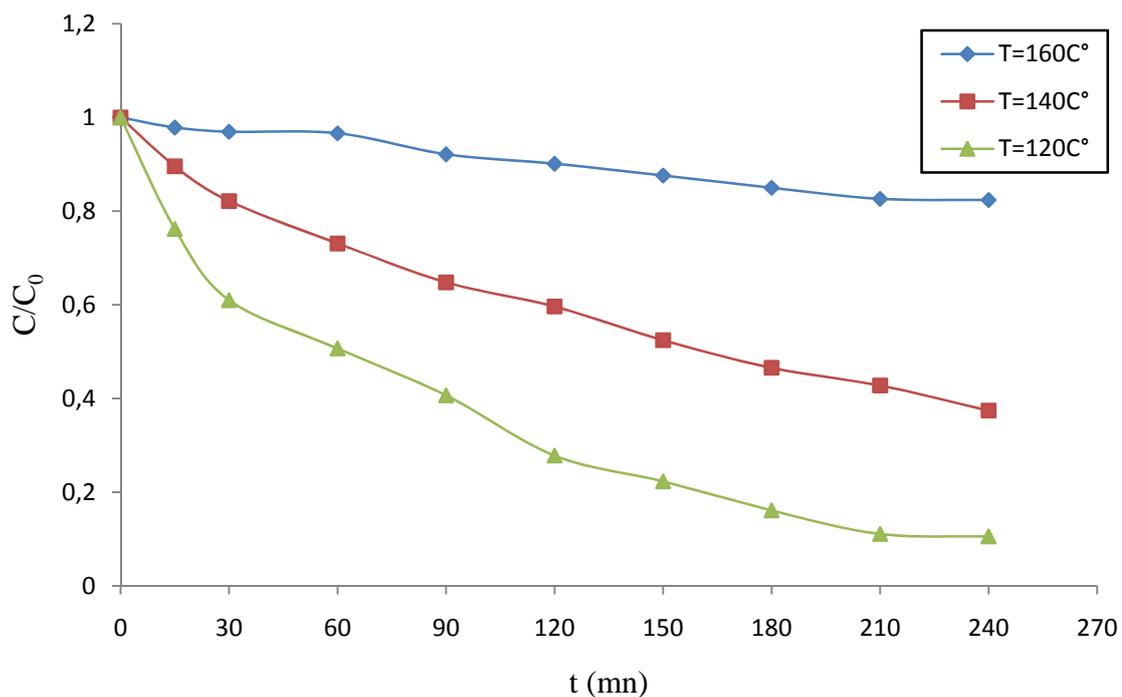


Figure 5.18 : Taux de photodégradation de BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.

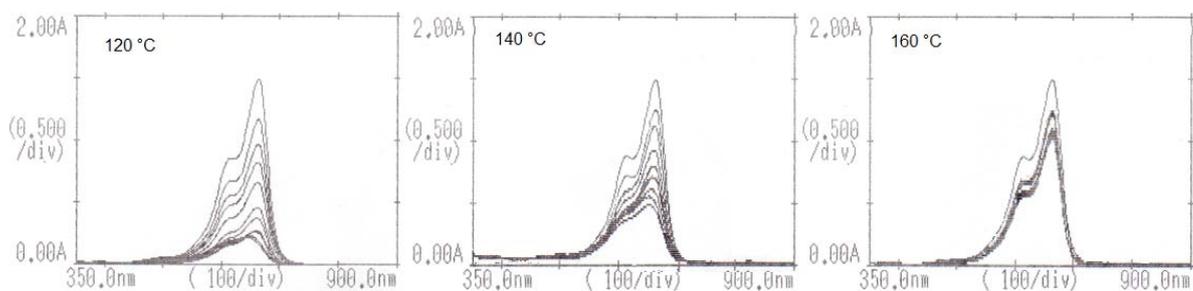


Figure 5.19 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur : Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), synthétisé à différentes températures.

b. Effet de la calcination

La figure (5.20), représente la photodégradation du colorant BM par le photocatalyseur Hét-CdS /CuS(98/2), calciné dans un four à micro-ondes à différentes puissances. Les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) calciné à différentes puissances.

Puissance de calcination	Taux de dégradation (%)
Sans calcination	89,46
P3	88,01
P5	78,01
P7	67,90

La dégradation photocatalytique du colorant BM dépend de la puissance de calcination de photocatalyseur. Les taux de dégradation des nanoparticules sans calcination ; et calcinée à P3 ; P5 ; et P7 sont respectivement 89,46 ; 88,01 ; 78,01 ; et 67,90. Donc l'activité photocatalytique diminue avec la puissance de calcination.

- Z. Poormohammadi-Ahandani et A. Habibi-Yangjeh [58], ont étudié l'effet de la température de calcination des nanocomposites $\text{Zn}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{-S}$ sur la dégradation du colorant BM. Ils ont trouvé que les constantes de vitesse de dégradation des catalyseurs : sans calcination ; et calciné à 200 et à 300°C, sont respectivement $41,1 \cdot 10^{-4}$; $28,7 \cdot 10^{-4}$; et $22,4 \cdot 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$.
- D'autre part, S. Naghiloo et al. [59], ont étudié aussi l'effet de la température de calcination des nanocomposites $\text{Zn}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{-S}$, sur la photodégradation du colorant BM. Ils ont montré que le taux de dégradation diminuait lorsque la température augmentait. Ils ont attribué ça à l'aggrégation des nanocomposites à haute température.

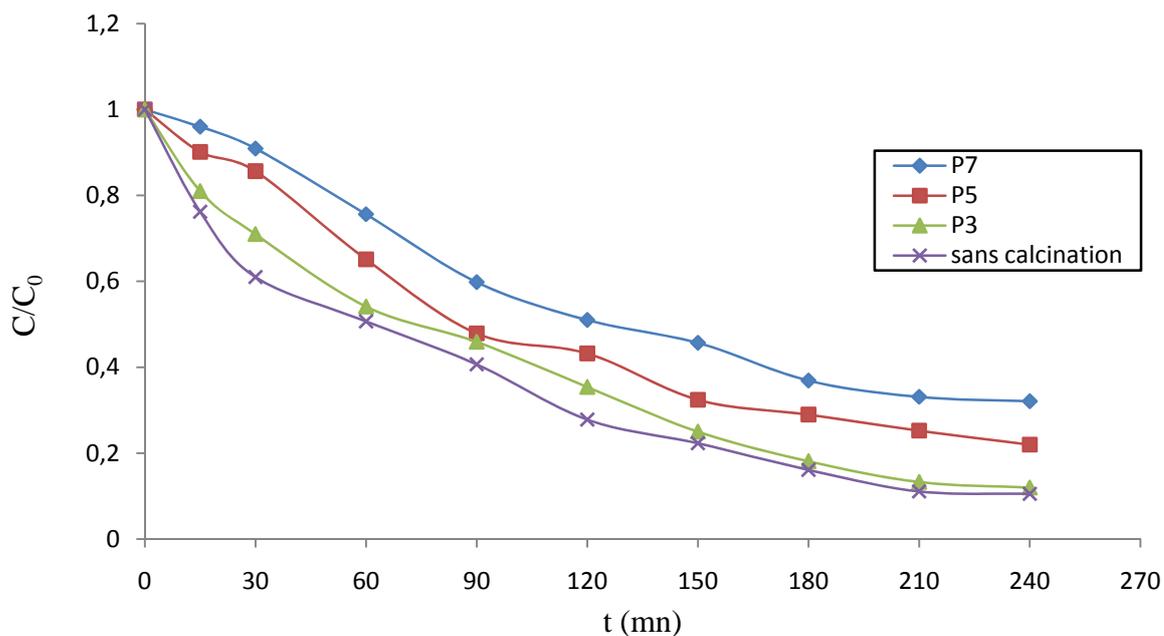


Figure 5.20 : Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l⁻¹) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹), calciné à différentes puissances.

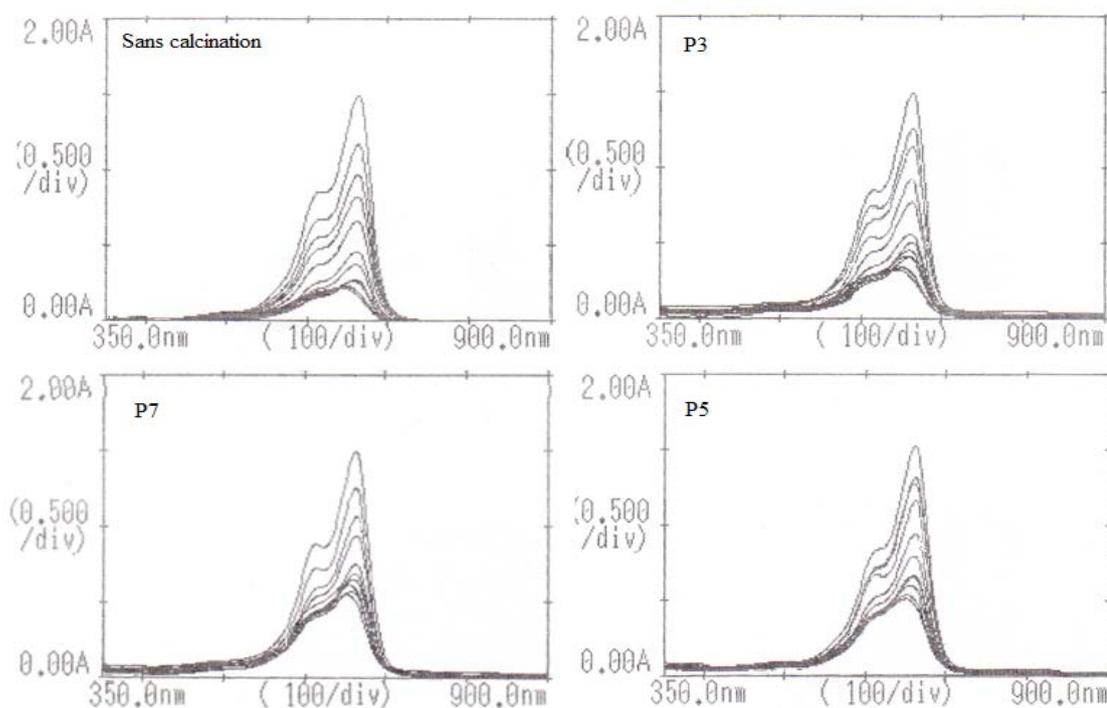


Figure 5.21 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l⁻¹) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹), calciné à différentes puissances.

c. Effet de la concentration en catalyseur

La figure (5.22), représente la photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) à différentes concentrations.

La figure révèle que les taux de dégradation augmentent par l'augmentation de la concentration en catalyseur de ($0,20$ à $0,40 \text{ g.l}^{-1}$), pour la suite ($0,60$ et $0,80 \text{ g.l}^{-1}$), le taux de dégradation du colorant reste presque constant. Les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}), par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).

[Hét-CdS /CuS(98/2)] (g.l^{-1})	Taux de dégradation(%)
0,20	76,87
0,40	89,46
0,60	91,00
0,80	92,10

En effet une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante (OH^{\cdot}) responsable à la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre des sites actifs sur la surface du catalyseur, qui conduira à un nombre plus important des radicaux hydroxyles favorisant une meilleure dégradation photocatalytique du colorant.

D'autre part, la turbidité de la suspension augmente avec la concentration élevée du photocatalyseur, il y aura diminution de la pénétration de la lumière UV-Vis, et donc le volume actif de la suspension diminue.

La diminution du pourcentage de décoloration avec des concentrations supérieures en photocatalyseur, peut également être due à la désactivation des molécules actives par collision avec des molécules à l'état fondamental.

Ces remarques ont été données par les chercheurs :

- S. K. Kansal et al. [72]. Afin de déterminer l'effet de la concentration du catalyseur ZnO, des expériences ont été effectuées en faisant varier la concentration du catalyseur de 0,25 à 2,00 g.l⁻¹, pour une concentration en colorant de 25mg.l⁻¹. Les résultats révèlent que les taux de dégradation augmentent par l'augmentation de la concentration en catalyseur de 0,25 à 1,00 g.l⁻¹ pour le méthyle orange, puis la vitesse de dégradation reste presque constante, mais pour la rhodamine G6, la décoloration était maximale avec seulement 0,50 g.l⁻¹.
- S. K. Kansal et al. [73], ont étudié l'effet de la concentration du catalyseur ZnO sur la photodégradation du colorant bieberich scarlet (BS), ils ont montré que le taux de la photodégradation augmente par l'augmentation de la concentration en catalyseur jusqu'à 0,75 g.l⁻¹. Par la suite le taux de décoloration diminue.
- M. A. Rauf et al. [74], ont utilisé un catalyseur mixte Ti-Cr pour la dégradation photocatalytique du colorant BM de concentration $5 \cdot 10^{-6}$ M. Ils ont montré que les taux de dégradation étaient de 60% ; 65% ; 70% et 66% pour les masses de catalyseur de 0,10 ; 0,13 ; 0,16 et 0,18 g, pour 250 ml de la solution de BM.
- Ce raisonnement est admis par S. Chakrabarti et B. K. Dutta [75], qui ont utilisé le ZnO comme photocatalyseur pour la dégradation photocatalytique de deux colorants issus des eaux usées de l'industrie textile. Ils ont montré et certifié, que l'augmentation de la masse du catalyseur à une certaine limite, apporte de meilleurs résultats en taux de dégradation. Au bout de 2h de réaction, le colorant Eosin s'est dégradé de 47 à 74% pour des masses de catalyseur allant de 0,2 à 1 g. Tandis que le colorant bleu de méthylène, son taux de dégradation est de 58 à 76% pour un intervalle de masse : 0,4 - 2,4 g.

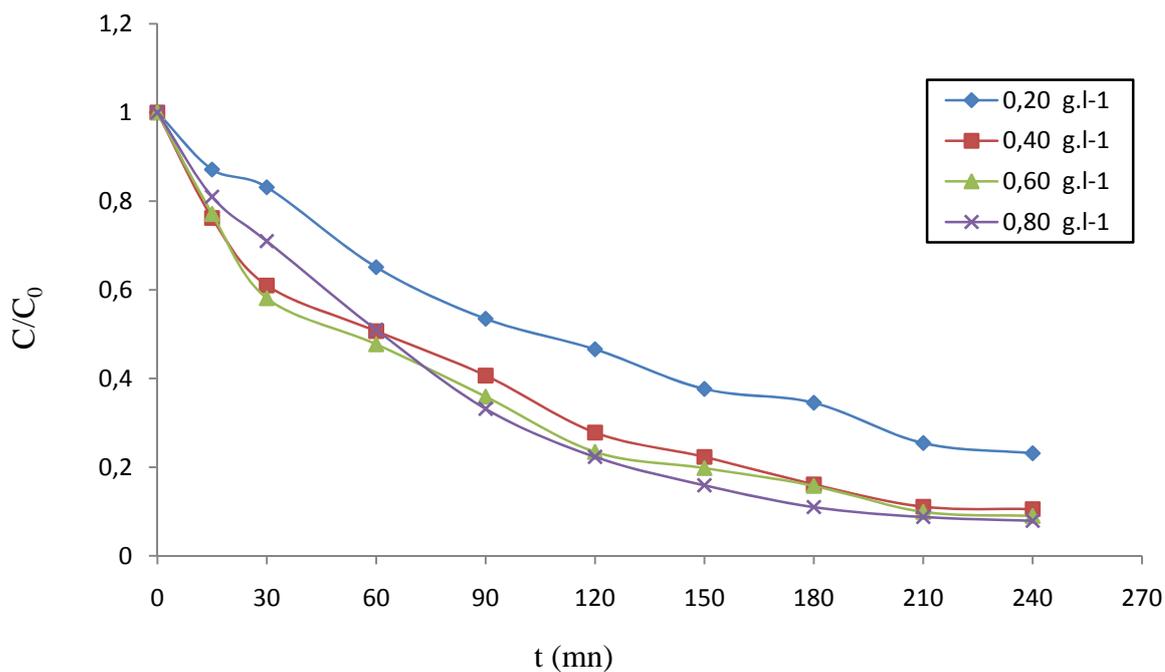


Figure 5.22 : Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).

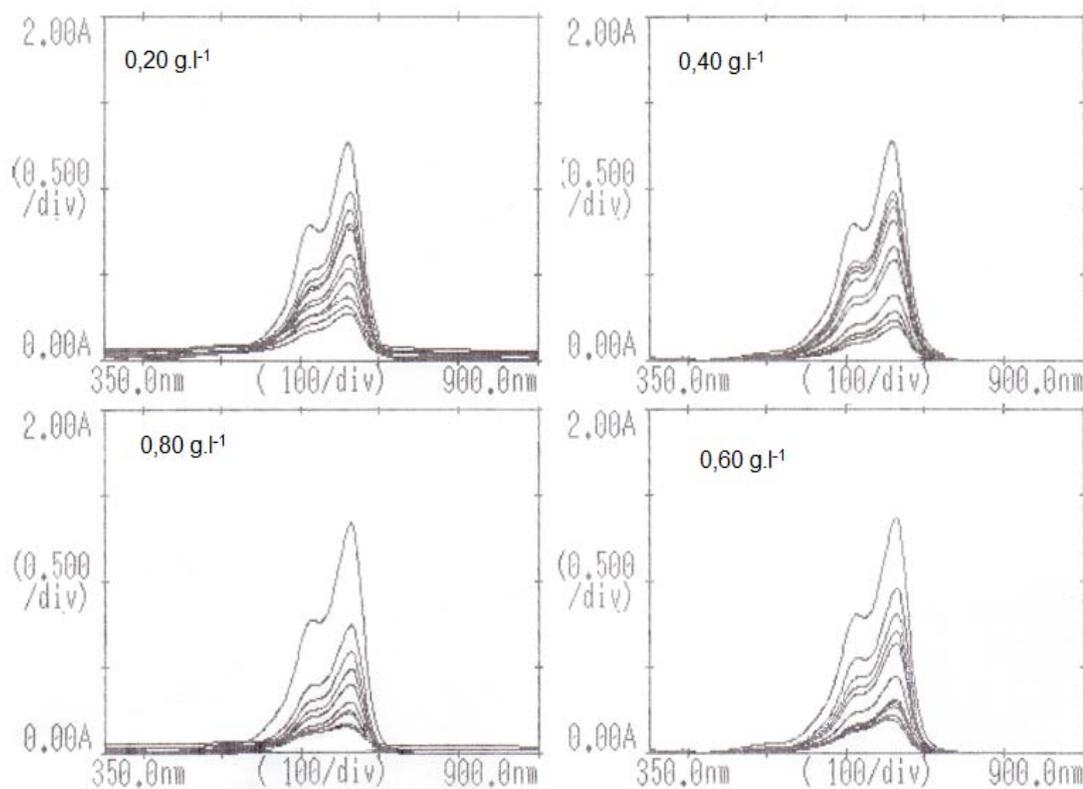


Figure 5.23 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).

d. Effet de la concentration en polluant

La figure : 5.24, représente la photodégradation du colorant BM à différentes concentrations, en présence d'une concentration fixe du photocatalyseur Hét-CdS /CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$). Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant sont donnés dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Taux de dégradation du colorant BM à différentes concentrations, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$).

[colorant] (mg.l^{-1})	Taux de dégradation(%)
5	97,56
10	89,46
20	57,89
30	26,73

Plus que la concentration initiale du colorant augmente, le taux de dégradation diminue. Il pourrait être que les radicaux libres disponibles, ne sont pas suffisants pour le processus de photodégradation lorsque le colorant est présent à des niveaux élevés. Cela signifie que pour des concentrations élevées du colorant, la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue, et aussi la plupart de la lumière UV-Vis qui traverse la solution sera absorbée par les molécules du colorant au lieu du catalyseur, et donc la production des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) sera baissée, et par conséquent la dégradation du colorant sera faible.

- S. K. Kansal et al. [72], ont utilisé le photocatalyseur ZnO à deux concentrations $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ et 1 g.l^{-1} pour dégrader le méthyle orange MeO, et la rhodamine G6 respectivement. La concentration des deux colorants a été variée. Dans le cas de MeO, les solutions de 5 et 10 mg.l^{-1} , près de 100% de dégradation est effectuée à 60 et 120 mn respectivement, et elle se diminuée avec l'augmentation de la concentration en colorant. Le même phénomène a été observé pour le colorant Rhodamine G6.

- M.A. Rauf et al. [74], ont utilisé un catalyseur mixte de Ti-Cr pour la dégradation du colorant BM. Au bout de 240 minutes de réaction, avec 250 ml de solution de BM, et une masse du catalyseur de 0,16 g, les taux de dégradation étaient de 70% ; 64% ; 57% et 53% pour les concentrations de BM de $5 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹, respectivement.

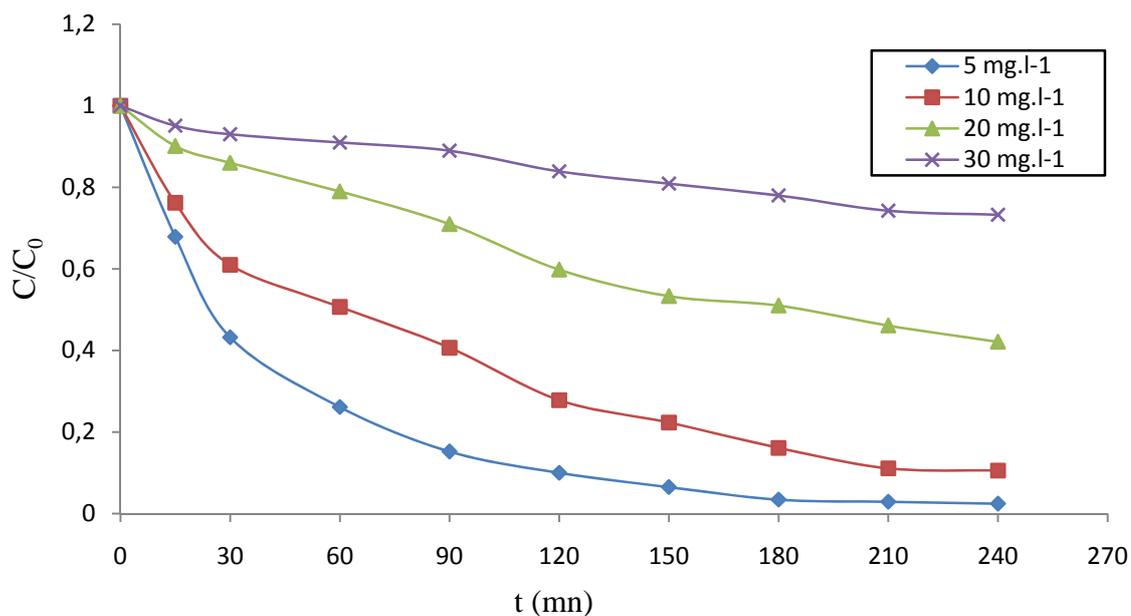


Figure 5.24 : Taux de photodégradation du colorants BM à différentes concentrations en fonction du temps, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹).

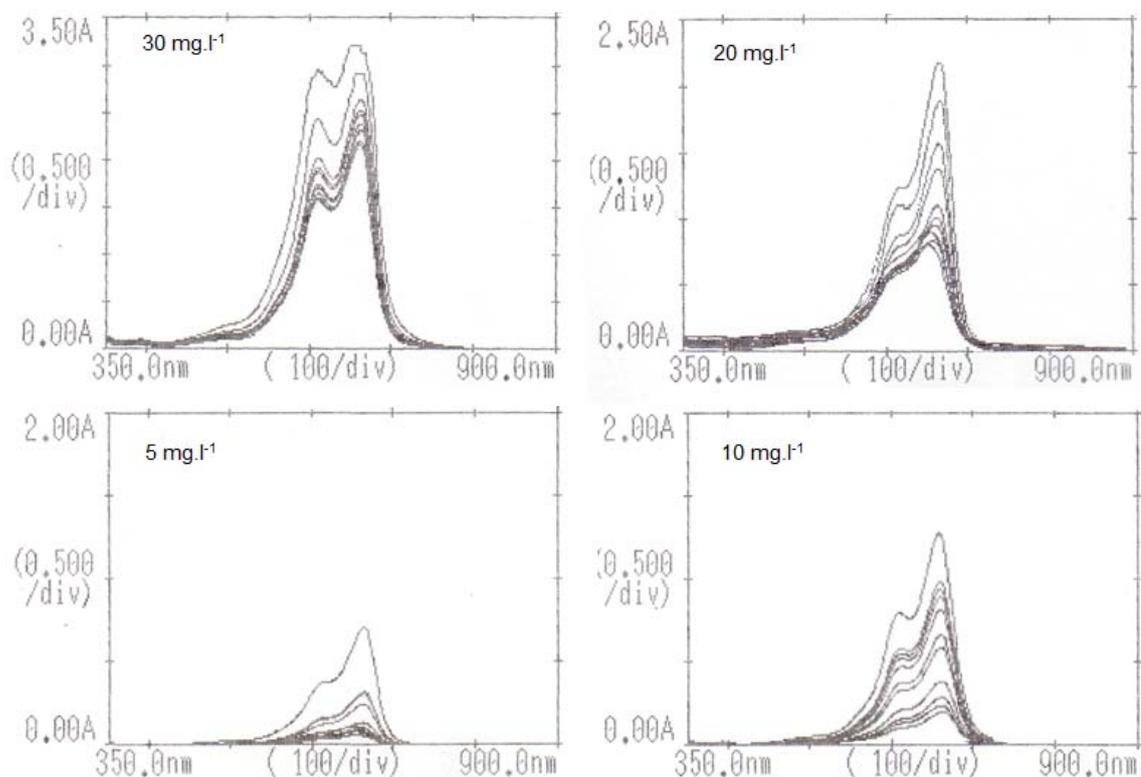


Figure 5.25 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM à différentes concentrations, par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹).

e. Effet du pH

Afin d'étudier l'effet du pH de la solution sur le taux de dégradation du colorant, une comparaison entre les taux de dégradation de BM à différents pH (4, 5, pH de la solution = 6,70, 9 et 11) est montrée dans la Figure 5.23. Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant, sont donnés dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}), par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), à différents pH.

pH	Taux de dégradation(%)
4	97,99
5	92,87
6,70 (pH de la solution)	89,46
9	60,23
11	29,01

Le pH a un grand effet sur l'efficacité de la photodégradation des colorants. La variation du pH de la solution modifie la charge de surface des particules, la surface du photocatalyseur sera chargée positivement ou négativement respectivement à pH acide ou basique, comme résultat, l'adsorption du colorant à la surface change, provoquant ainsi un changement dans la vitesse de réaction de photodégradation [76, 77].

L'interprétation de l'effet du pH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel de la photodégradation, qui dépend à la fois de l'attaque des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), de l'oxydation par les trous positif (h^+), de la réduction par les électrons au niveau de la bande de conduction, et éventuellement du caractère acido-basique du colorant suivant le pH du milieu. [78, 79]

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

D'après les résultats obtenus, on remarque que la photodégradation est favorisée à pH acide (pH=4 et pH=5), et défavorisée à pH basique (pH=9 et pH=11). Par contre l'adsorption du colorant est plus importante à pH basique, qu'à pH acide (comme le montre les spectres UV-Vis, figure 5.27). Ceci s'explique par le fait que les trous positifs sont considérés comme les espèces majeures d'oxydation à pH faible, tandis que, les radicaux hydroxyles sont considérés comme les espèces prédominantes à pH neutre ou élevé [79].

Il a été indiqué que dans une solution alcaline, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) sont plus faciles à générer par l'oxydation des ions hydroxyde disponibles sur la surface du catalyseur, donc l'efficacité du processus est logiquement renforcée [79]. Dans notre étude, la forte adsorption du colorant à la surface du catalyseur en milieu alcalin minimise le contact entre les ions hydroxydes présent dans le milieu, et la surface du catalyseur, ce qui empêche la formation des radicaux hydroxyles responsable de la photodégradation.

Il convient de noter aussi, que dans une solution alcaline il ya une répulsion entre la surface du photocatalyseur chargée négativement et les anions hydroxyde. Ce fait pourrait empêcher la formation des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), et ainsi diminuer la photoxydation [79].

- H. Yang et al. [45], ont étudié l'effet du pH sur la photodégradation du colorant méthyle orange MeO par le catalyseur CdS, les résultats montrent que les faibles valeurs du pH (pH = 2) facilite la photodégradation, Ils ont considéré que la capacité d'oxydation des trous positifs est devenue plus forte sous les faibles valeurs de pH.
- U.G. Akpan et B.H. Hameed [79], ont rapporté l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant anionique orange II par le catalyseur $\text{ZnSO}_4\text{-TiO}_2$. Ils ont montré que la photodégradation est plus favorisée à pH faible (pH = 3), qu'à pH plus élevé (pH = 10). Ils ont rapporté aussi l'influence du pH sur la photodégradation du colorant anionique jaune de métanile par le photocatalyseur TiO_2 sous la lumière UV, l'étude a montré que, car le jaune de métanile est un colorant anionique, son adsorption est favorisée à pH faible. Les résultats de la

recherche ont montré que la nature de la substance à dégrader, affecte le pH de fonctionnement du système.

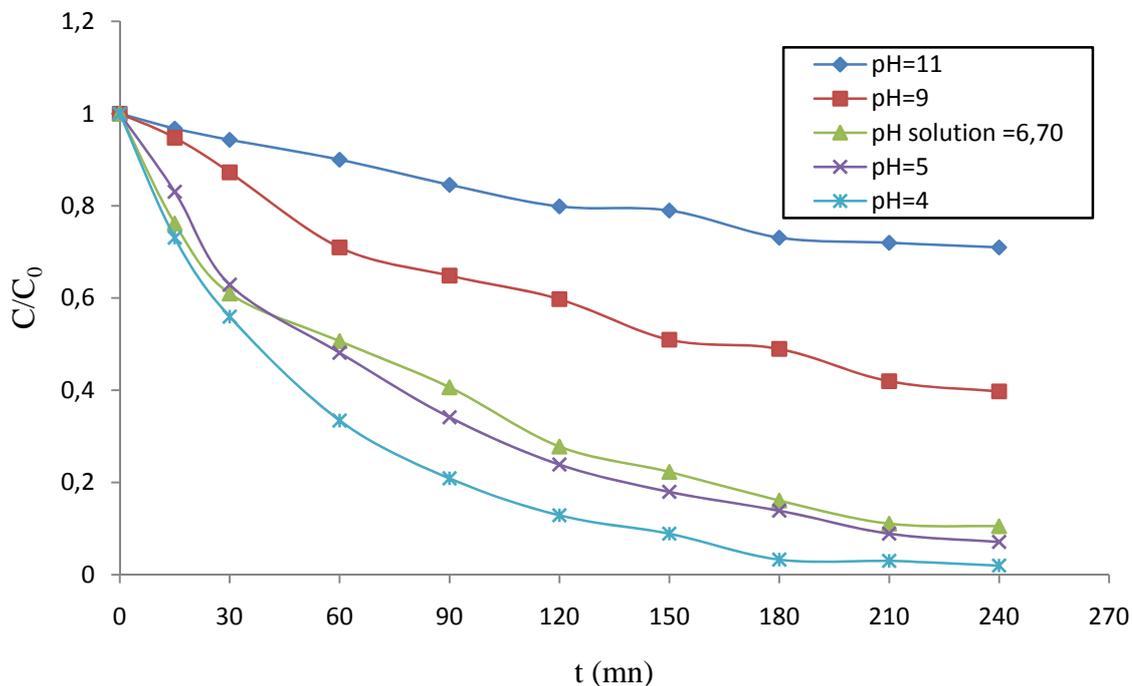


Figure 5.26 : Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), à différents pH.

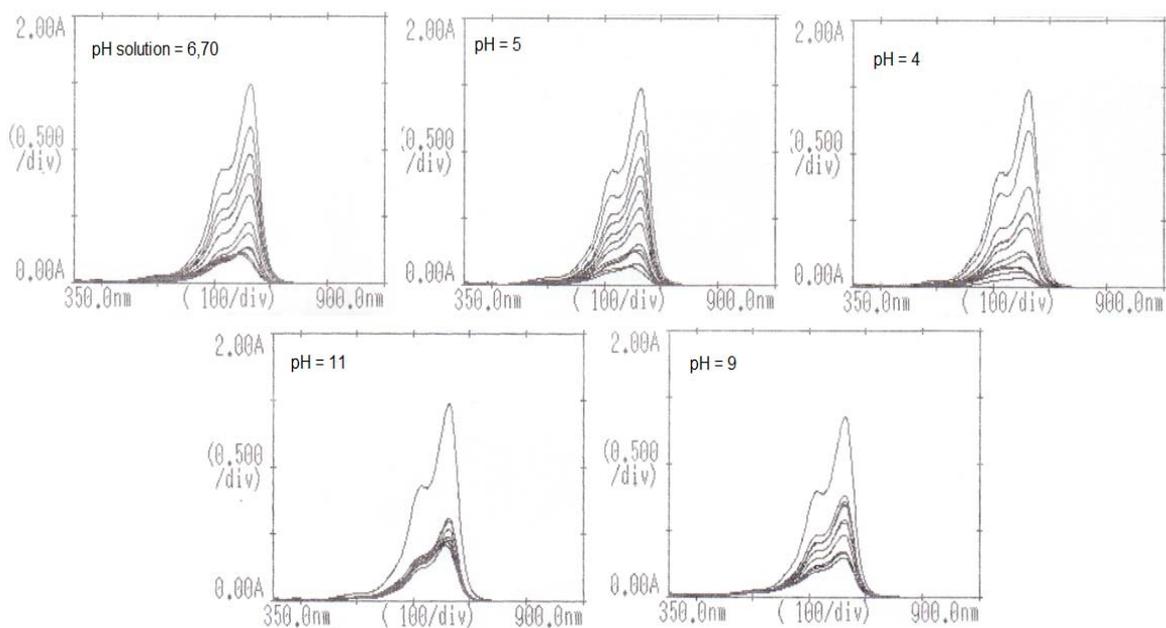


Figure 5.27 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), à différents pH.

f. Effet de la dispersion du photocatalyseur par ultrason

La figure 5.28, représente l'effet de la dispersion des nanocomposites Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) par ultrason, sur le taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}). Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant sont donnés dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Taux de dégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}), par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersé et non dispersé.

Dispersion	Taux de dégradation(%)
Hét-CdS/CuS(98/2) non dispersé	89,46
Hét-CdS/CuS(98/2) dispersé (15 mn)	93,90

Les nanocomposites qui ont été dispersés par l'ultrason, présentent un taux de dégradation plus élevé. Ceci est due à l'augmentation de la surface de contact entre le catalyseur et la solution polluée ; ce qui favorise la dégradation.

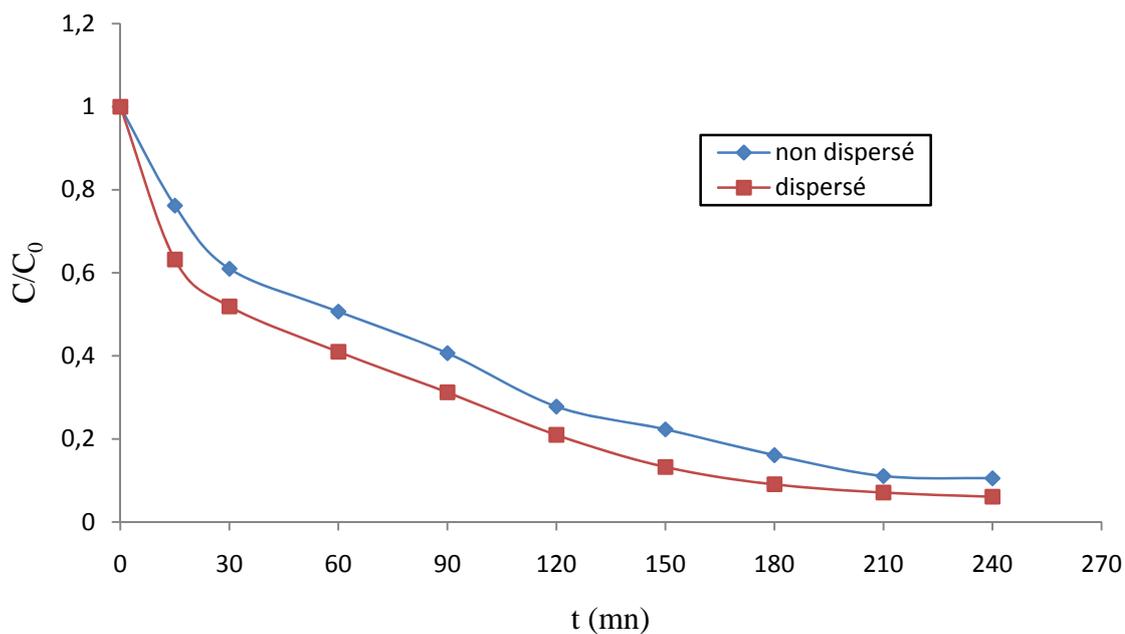


Figure 5.28 : Taux de photodégradation du colorant BM (10 mg.l^{-1}) en fonction du temps par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersé et non dispersé.

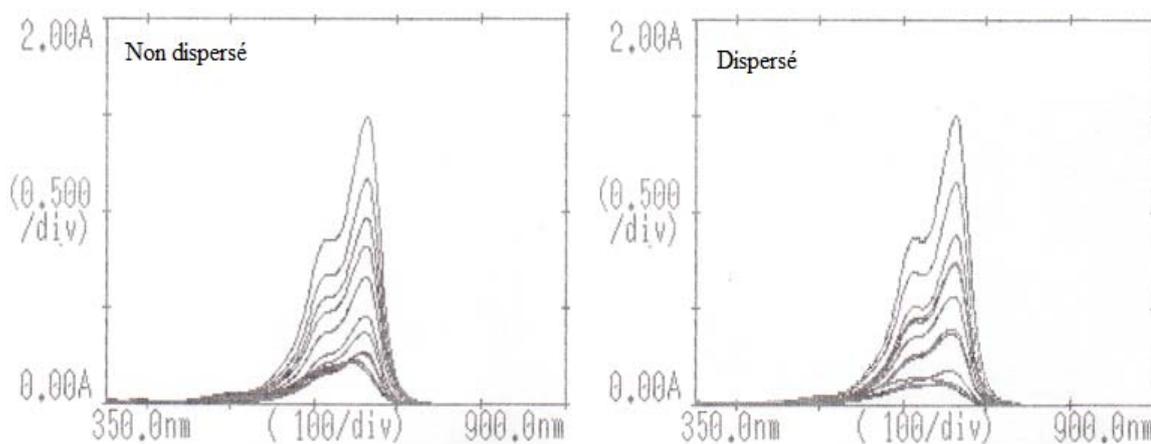


Figure 5.29 : Spectres UV-Vis de décoloration de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersés et non dispersés.

5.4. Cinétique de dégradation photocatalytique

A partir des résultats de l'analyse cinétique de dégradation des solutions du colorant, une relation linéaire est observée en utilisant l'expression de vitesse du premier ordre, qui est dans sa formule linéaire est donnée par :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_{\text{app}} \cdot t$$

Les ajustements linéaires des données entre $\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} \right)$ et le temps d'irradiation t représentés par les figures (5.30 - 5.37) confirment l'applicabilité de ce modèle en terme de valeur de coefficient de corrélation (R^2) qui a été supérieur à 0.96 comme s'est démontré dans les Tableaux (5.13 - 5.15). Cela indique que le modèle proposé est en accord avec les données expérimentales.

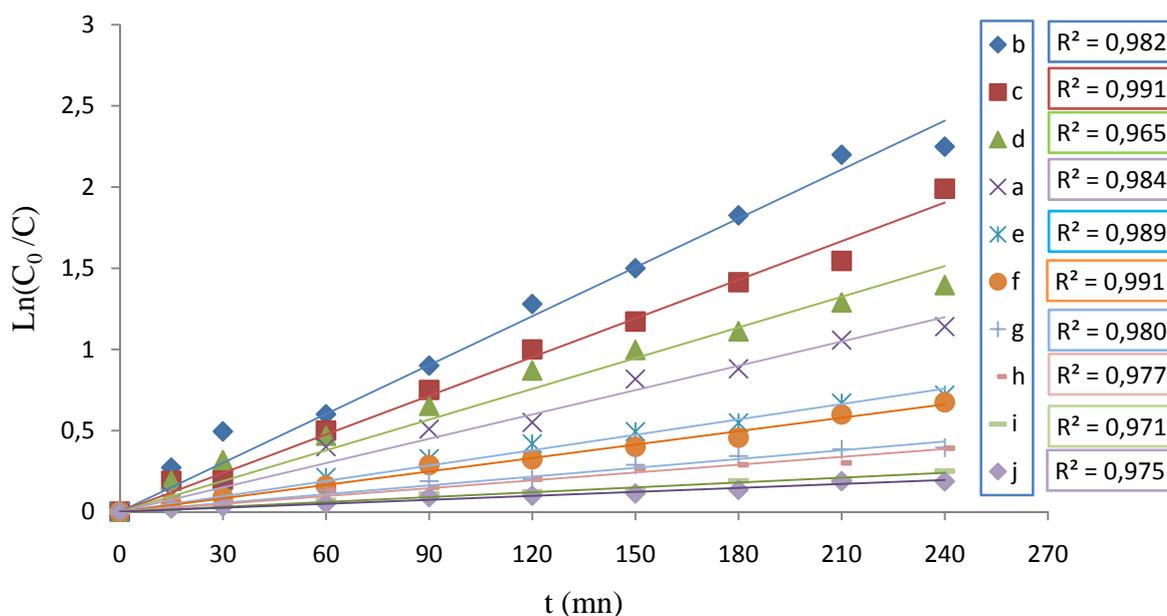


Figure 5.30 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) CdS, (b) Hét-CdS/CuS(98/2), (c) Hét- CdS/CuS(95/5), (d) Hét-CdS/CuS(90/10), (e) Hét-CdS/CuS(80/20), (f) Hét-CdS/CuS(70/30), (g) Hét-CdS/CuS(50/50), (h) Hét-CdS/CuS(30/70), (i) Hét-CdS/CuS(10/90), (j) CuS.

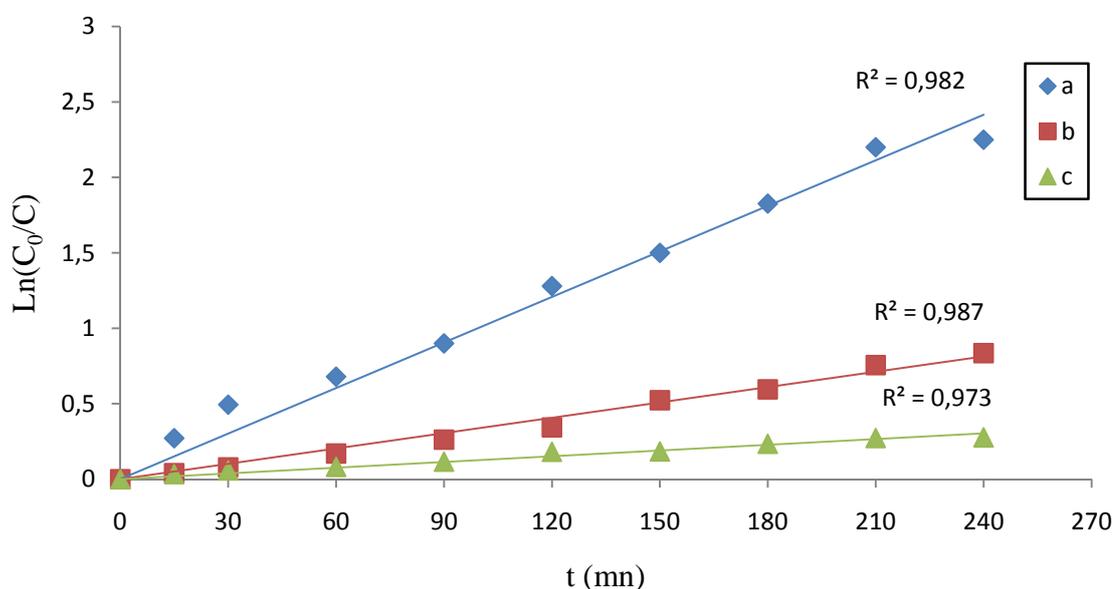


Figure 5.31 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) : (a) Hét-CdS/CuS(98/2), (b) Ultra-CdS/CuS(98/2), (c) surfa- CdS/CuS(98/2).

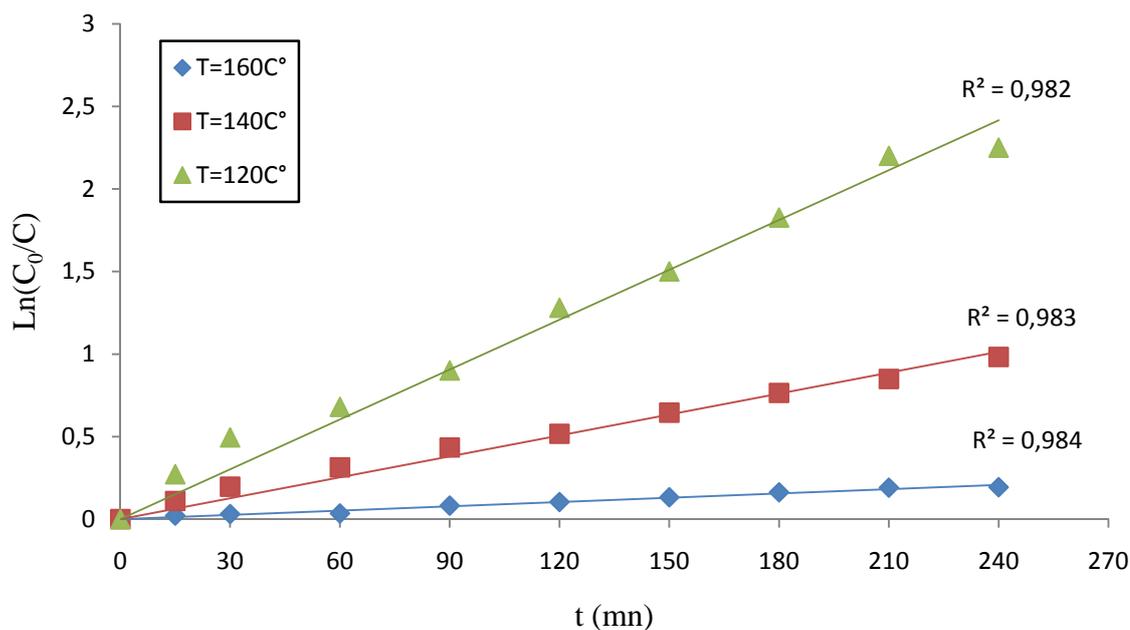


Figure 5.32 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l⁻¹) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹) synthétisé à différentes températures.

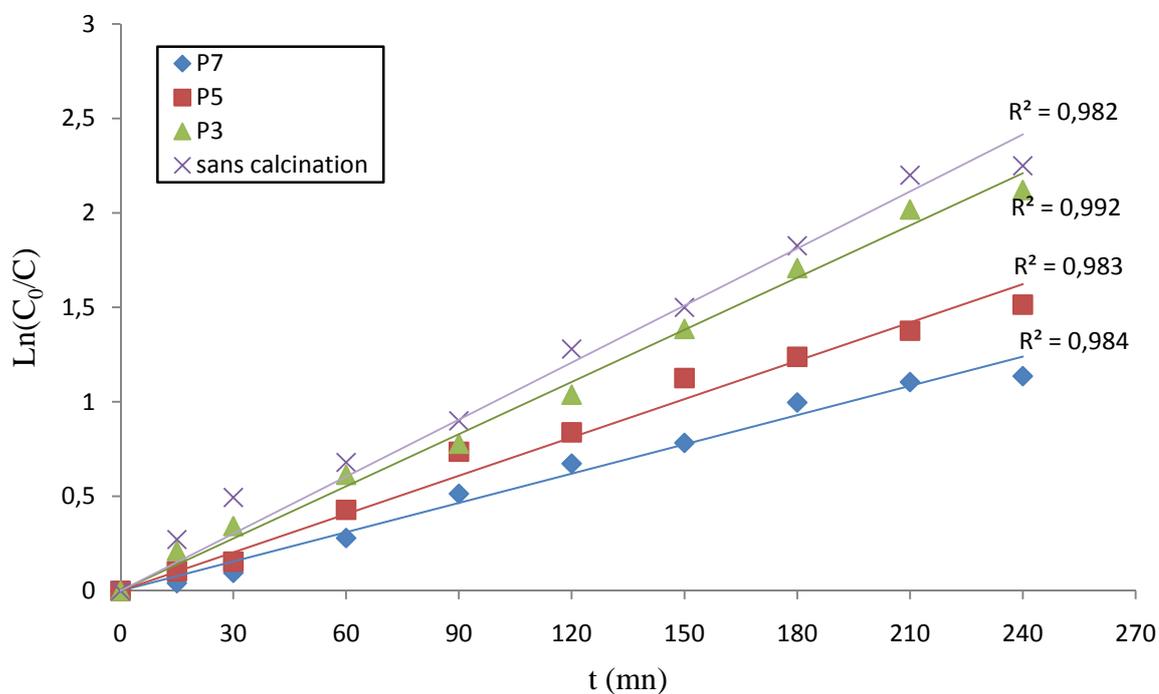


Figure 5.33 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l⁻¹) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹) calciné à différentes puissances.

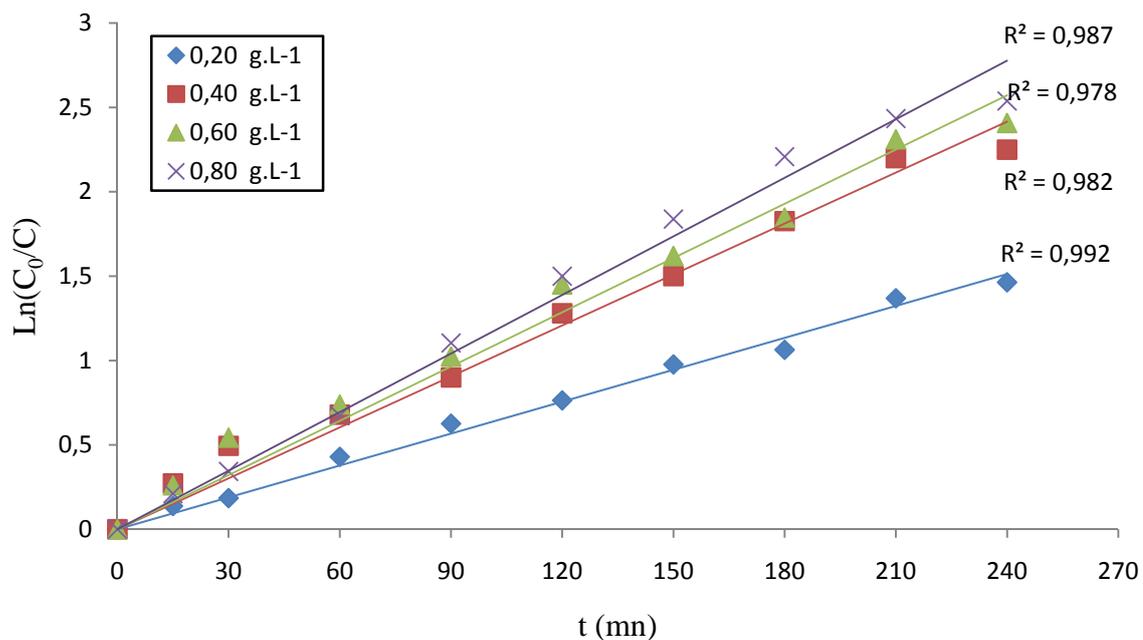


Figure 5.34 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l⁻¹) par différentes concentrations en photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2).

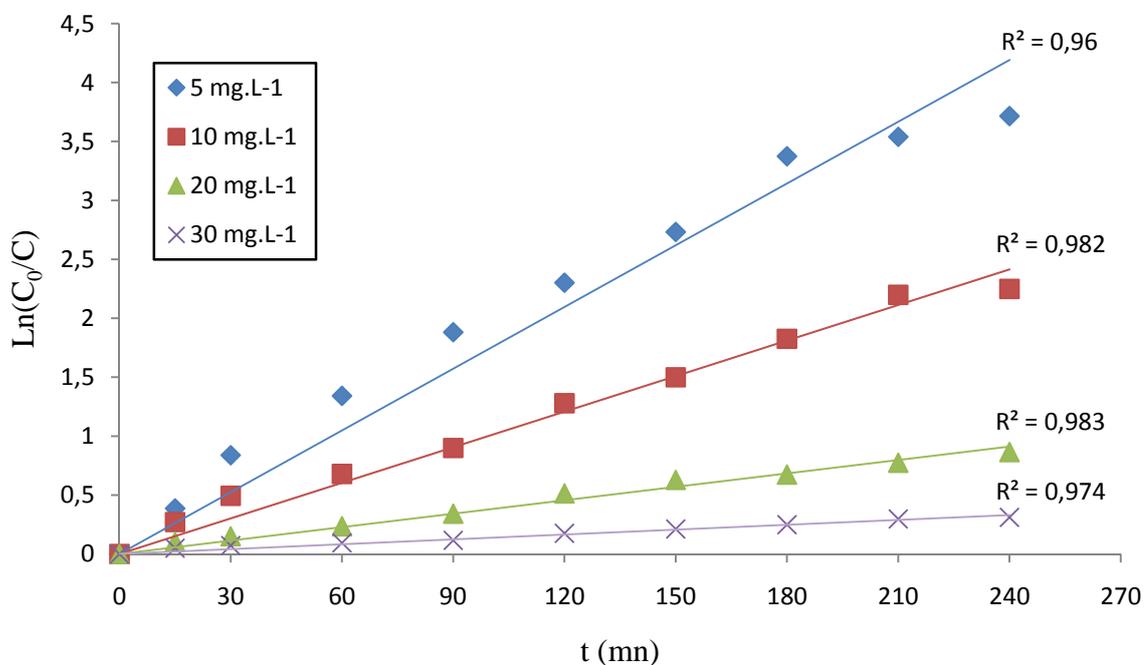


Figure 5.35 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM à différentes concentrations par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) (0,40 g.l⁻¹).

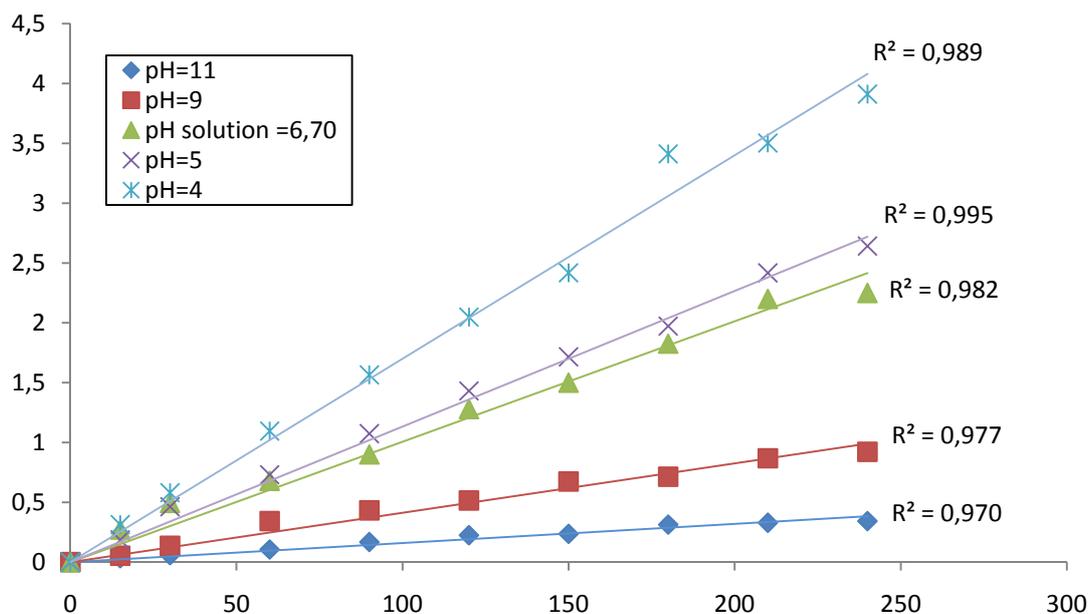


Figure 5.36 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$) à différents pH.

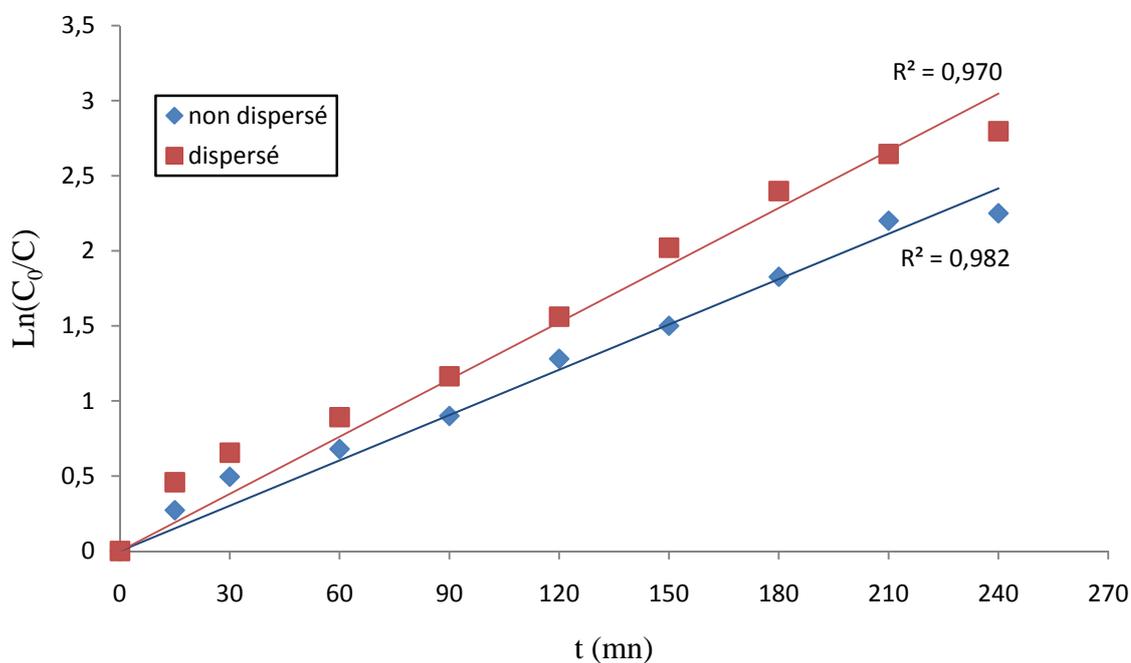


Figure 5.37 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM (10 mg.l^{-1}) par le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) ($0,40 \text{ g.l}^{-1}$), dispersé et non dispersé.

Les valeurs de k_{app} et R^2 résultantes de la cinétique sont regroupées dans les tableaux suivant.

Tableau 5.13 : Valeurs de k_{app} et R^2 des essais de la cinétique du modèle (L-H), pour les différents nanocomposites Hét- CdS/CuS.

Photocatalyseurs	k_{app} (mn^{-1})	R^2
CdS	0,00475	0,984
Hét-CdS/CuS(98/2)	0,00937	0,982
Hét- CdS/CuS(95/5)	0,00829	0,991
Hét-CdS/CuS(90/10)	0,00581	0,965
Hét-CdS/CuS(80/20)	0,00299	0,989
Hét-CdS/CuS(70/30)	0,00280	0,991
Hét-CdS/CuS(50/50)	0,00164	0,980
Hét-CdS/CuS(30/70)	0,00162	0,977
Hét-CdS/CuS(10/90)	0,00104	0,971
CuS	0,00078	0,975

Tableau 5.14 : Valeurs de k_{app} et R^2 des essais de la cinétique du modèle (L-H), pour les différents nanocomposites Hét- CdS/CuS(98/2), Surfa-CdS/CuS(98/2) et Ultra-CdS/CuS(98/2)

Photocatalyseurs	k_{app} (mn^{-1})	R^2
Hét-CdS/CuS(98/2)	0,00937	0,982
Ultra-CdS/CuS(98/2)	0,00348	0,987
Surfa-CdS/CuS(98/2)	0,00115	0,973

Tableau 5.15 : Valeurs de k_{app} et R^2 des essais de la cinétique du modèle (L-H), à différents paramètres opérationnels.

Paramètres		k_{app} (mn^{-1})	R^2
Température (°C)	120	0,00937	0,982
	140	0,00409	0,983
	160	0,00080	0,984
Calcination	Sans calcination	0,00937	0,982
	P3	0,00883	0,992
	P5	0,00631	0,983
	P7	0,00473	0,984
[Hét-CdS/CuS(98/2)] ($g.l^{-1}$)	0,20	0,00610	0,992
	0,40	0,00937	0,982
	0,60	0,01003	0,978
	0,80	0,01057	0,987
[colorant] ($mg.l^{-1}$)	5	0,01548	0,96
	10	0,00937	0,982
	20	0,00360	0,983
	30	0,00129	0,974
pH	4	0,01629	0,989
	5	0,01100	0,995
	pH de la solution=6,70	0,00937	0,982
	9	0,00384	0,977
	11	0,00142	0,970
Dispersion	Non dispersé	0,00937	0,982
	Dispersé	0,01165	0,970

CONCLUSION

L'objectif de cette étude, a visé principalement à l'amélioration de l'activité photocatalytique du photocatalyseur CdS, en le combinant à un autre semi-conducteur à bande interdite réduite (CuS), et l'application de ce photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique du colorant : bleu de méthylène.

Pour cela on a synthétisé des photocatalyseurs Hét-CdS/CuS à différents rapports, à base de l'hétérojonction des deux semi-conducteurs CdS et CuS par la méthode solvothermique à 120 °C.

La caractérisation des produits synthétisés par la méthode d'analyse DRX, a montrée :

- La présence de CdS et CuS cristallisant dans la phase cubique et hexagonale respectivement.
- Les nanocomposites Hét-CdS/CuS présente sous la phase cristalline cubique.
- la présence des pics de cuivre existait avec des pourcentages en cuivre plus élevé ($\geq 20\%$).
- Le traitement thermique à 140 et à 160 °C n'a pas changé la phase cristalline cubique des nanocomposites Hét-CdS/CuS(98/2).
- L'efficacité de purification des catalyseurs a été aussi montrée.

La caractérisation des produits synthétisés par la microscopie électronique à balayage a montrée :

- La formation des sphères qui sont constituées de particules de taille nanométriques.
- La formation d'une couche de CuS, lorsqu' il a été ajouté en deuxième étape ou à des pourcentages plus élevé.

Les tests d'adsorption et de photolyse ont montré des taux d'élimination assez faibles, ce qui nécessite le recours à un photocatalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements lumineux, afin d'activer la vitesse de dégradation.

L'influence des paramètres tels que, la température de synthèse, la puissance de calcination, la concentration du colorant, la concentration du photocatalyseur, le pH de la solution, et la dispersion par ultrason sur la dégradation photocatalytique a été étudié.

Les résultats de la photodégradation obtenus indiquent que :

- Une température critique de synthèse du photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2), est nécessaire pour éviter l'agrégation des nanoparticules, et obtenir la plus grande activité photocatalytique.
- La calcination du photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2), n'améliore pas l'activité photocatalytique. Le taux de dégradation diminue lorsque la puissance de calcination augmente.

Le photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2) a un pouvoir photocatalytique intéressant sur le colorant sous les conditions suivantes :

- Température de synthèse : 120 °C,
- Concentration de colorant : 10 mg.l⁻¹,
- Concentration de photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2): 0,40 g.l⁻¹,
- pH : 4,
- dispersion de photocatalyseur dans la solution polluée par ultrason.

L'analyse des résultats expérimentaux des tests photocatalytiques du colorant, par l'application du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood (L-H), confirme en sa partialité que la dégradation photocatalytique obéit à cette cinétique et que le degré de la réaction est égal à 1.

Enfin, l'étude réalisée a permis de démontrer qu'il est possible d'améliorer le photocatalyseur CdS en lui ajoutant le CuS, mais à des concentrations optimales, et avec un procédé de synthèse spécifique.

Perspectives :

Ce procédé et son développement dans le traitement des eaux a un avenir prometteur, vu l'accroissement des industries, la diversité et la complexité de ces rejets, pour cela on propose les perspectives suivantes :

- L'utilisation d'un agent de recouvrement, pour stabiliser les nanoparticules et les empêcher de se regrouper. Les polymères sont des bons agents de stabilisation, car ils peuvent couvrir une plus grande surface des nanoparticules.
- étudier l'effet de l'ajout des métaux nobles ou de transition à ces nanocomposites.
- Immobilisation de ces nanocomposites sur un support tel que la montmorillonite sodique.
- utiliser ces nanocomposites dans la dégradation photocatalytique des pesticides et herbicides.
- utiliser ces nanocomposites dans la production d'hydrogène.

APPENDICE A :

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Abs	: Absorbance.
ADN	: Acide DésoxyriboNucléique.
Ag	: Argent.
AL ₂ O ₃	: Oxyde d'aluminium.
AO7	: Acid Orange 7.
Au	: Or.
BC	: Bande de conduction.
Bi	: Bismuth.
BM	: Bleu de méthylène.
BV	: Bande de valence.
C	: Concentration.
Cd	: Cadmium.
Cd(Ac) ₂	: Acétate de cadmium.
CdS	: Sulfure de cadmium.
CdSe	: Sélénium de cadmium.
CeO ₂	: Oxyde de cérium.
Cl ₂	: Dichlore.
ClO ₂	: Dioxyde de chlore.
Co	: Cobalt.
Co ₃ O ₄	: Oxyde de cobalt.
Cr	: Chrome.
CS	: Chitosane.
C _t	: Concentration du réactif à temps t.
Cu	: Cuivre.
Cu ²⁺	: Cuprique.
Cu(Ac) ₂	: Acétate de cuivre.
CuCl ₂	: chlorure de cuivre.
CuS	: Sulfure de cuivre.
C ₀	: Concentration initiale.
d	: Distance entre les plans réticulaires (Å).
E _{BC}	: Energie de la bande de conduction.
E _{BV}	: Energie de la bande de valence.
E _{gap}	: Energie de gap.
ev	: Electronvolt.
e ⁻	: Electron.
e ⁻ _{BC}	: Electron de la bande de conduction.
Fe	: Fer.

Fe^{2+}	: Ferreux.
Fe^{3+}	: Ferrique.
h	: Constante de plack.
h^+_{BV}	: Trou de la bande de valence.
h^+	: Trou.
HNO_3	: Acide nitrique.
$\text{OH}\cdot$: Radical hydroxyles.
OH^-	: Ion hydroxyde.
H_2O_2	: Peroxyde d'hydrogène.
$\text{HO}_2\cdot$: Radical hydroperoxyde.
H_2S	: sulfure d'hydrogène
HBT	: Transistors Bipolaires à Hétérojonction.
I	: Intensité du faisceau transmis.
I_0	: Intensité du faisceau incident.
I	: Iode.
In_2O_3	: Oxyde d'indium.
InP	: Phosphure d'indium.
K	: Constante d'équilibre d'adsorption de « Langmuir ».
k	: Constante de vitesse de la réaction.
K_{app}	: Constante de vitesse apparente de la réaction (mn^{-1}).
kV	: Kilovolts.
L	: Epaisseur de la cellule.
L-H	: Langmuir-Hinshelwood.
M	: Métal.
M^+	: Ion métallique.
mA	: Milliampère.
MATE	: Ministère de l'Aménagement de Territoire et de l'Environnement.
MEB	: Microscopie électronique à balayage.
MeO	: Méthyle orange.
MET	: Microscopie électronique à transmission.
n	: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.
NaOH	: Hydroxyde de sodium.
nm	: Nanomètre.
O_3	: Ozone.
$\text{O}_2^- \cdot$: Radical ion superoxyde.
PEC	: Cellule photo-électrochimique.
PET	: Polyéthylène téréphtalate.
POAs	: Procédés d'Oxydations Avancées.
PPS	: Polyphénylène sulfure.
Pt	: Platine.
$R\cdot$: Espèce radicalaire.
Rh	: Rhodium.
RH_{Ads}	: Réactif adsorbé à la surface du catalyseur.

RuO ₂	: Dioxyde de ruthénium.
S	: Soufre.
SC	: Semi-conducteur.
Se	: Sélénium.
SnO ₂	: Oxyde d'étain.
SrTiO ₃	: Titanate de strontium.
S ²⁻	: Sulfure.
SO ₃ ²⁻	: Sulfites.
t	: Temps (mn).
Te	: Tellure.
TiO ₂	: Dioxyde de titane.
UV	: Ultraviolet.
UV-Vis	: Ultraviolet-Visible.
V ₀	: Vitesse initiale apparente (m.s ⁻¹).
WC	: Mono carbure de tungstène.
WO _x	: Oxyde de tungstène.
Zn	: Zinc.
ZnO	: Oxyde de zinc.
ZnS	: Sulfure de zinc.
ZnSO ₄	: Sulfate de zinc.
ZnTe	: Tellure de zinc.
Zr	: Zirconium.
μm	: Micromètre.
λ	: Longueur d'onde du rayonnement (nm).
θ	: Angle de diffraction (°).
ε	: Coefficient d'extinction molaire.
ν	: Fréquence.

APPENDICE B : FOUR A MICRO-ONDES

Le four à micro-ondes qui a été utilisé pour la calcination du photocatalyseur Hét-CdS/CuS(98/2), c'est un four domestiques de la marque (Brandt), il a une puissance totale de 800 Watt. Ce four fonctionne à 5 puissances.

Tableau C.1 : Les puissances de fonctionnement du four à micro-ondes.

Etape	Pourcentage (%)	Puissance (Watt)
P1	10	80
P3	30	240
P5	50	400
P7	70	560
P10	100	800

APPENDICE C : COURBE D'ETALONNAGE

La longueur d'onde maximale d'absorption du colorant bleu de méthylène est ($\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$).

La courbe d'étalonnage du colorant BM est présentée ci-dessous :

Tableau B.1 : Etalonnage de bleu de méthylène

Concentration (mg.l ⁻¹)	0	1	2	4	6	8	10	12	14	20
Abs	0	0,217	0,351	0,555	0,895	1,135	1,375	1,597	1,964	2,572

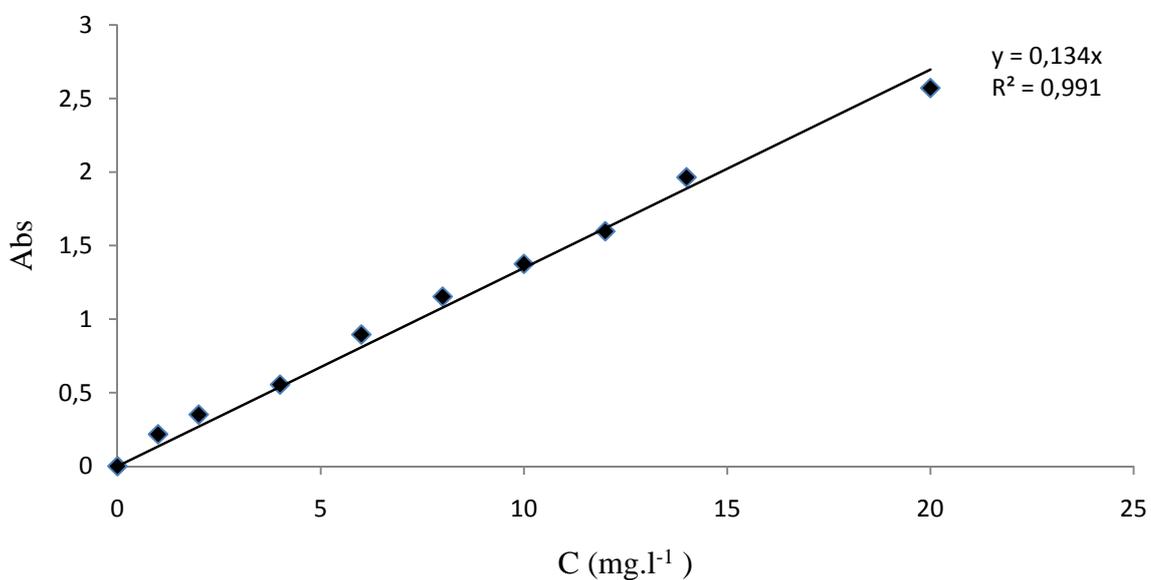


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage du colorant BM.

REFERENCES

1. Khataee, A.R., Kasiri, M.B., "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of chemical structure of dyes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 328, (2010), 8–26.
2. Yang, Y.H., Ren, N., Zhang, Y.H., Tang, Y., "Nanosized cadmium sulfide in polyelectrolyte protected mesoporous sphere: A stable and regeneratable photocatalyst for visible-light-induced removal of organic pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.201, (2009), 111–120.
3. Xu, X., Lu, R., Zhao, X., Xu, S., Lei, X., Zhang, F., Evans, D. G., "Fabrication and photocatalytic performance of a $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solution prepared by sulfuration of a single layered double hydroxide precursor", *Applied Catalysis B: Environmental*, V.102, (2011), 147–156.
4. Li, D., Pan, C., "Fabrication and characterization of electrospun TiO_2/CuS micro–nano-scaled composite fibers", *Progress in Natural Science: Materials International*, V. 22 (1), (2012), 59–63.
5. Hammami, S., "Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels", thèse de doctorat, Géomatériaux, Université Tunis El Manar, Tunisie, et de l'Université Paris-Est, France, (12 Décembre 2008), 6-12.
6. Zidani, L., "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés(POAs)", mémoire de magister, Chimie de l'eau/dessalement et environnement, Université de Batna, algerie, (2009), 4-36.
7. Bouazza, F., "Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées", mémoire de magister, Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Algérie, (Janvier 2012), 15-16.
8. Lamri, N., "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption", mémoire de magister, Chimie analytique, physique et environnement, Université Mentouri de Costantine, Algérie, (Décembre 2010), 7-40.

9. Bendou, S., "Utilisation des argiles traité pour la décoloration des bains de teinture", mémoire de magister, Génie industriel, Université M'hamed bougara Boumerdes, Algérie, (décembre 2009).
10. Barka, N., "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté", thèse de doctorat, UFR : Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, n° 65/2008, (juillet 2008), 5-9.
11. Han, F., Kambala, V., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review", *Applied Catalysis A: General*, V. 359, (2009), 25–40.
12. Akpan, U.G., Hameed, B.H., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 based photocatalysts: A review", *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, (2009), 520–529.
13. Hoang, L. V., "Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux", thèse de doctorat, Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, France, (24 avril 2009), 119-124.
14. Nagaraja, R., Kottam, N., Girija, C.R., Nagabhushana, B.M., "Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route", *Powder Technology*, V. 215-216, (2012), 91–97.
15. Moafi, H. F., Shojaie, A. F., Zanjanchi, M. A., "Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal*, V. 166, (2011), 413–419.
16. Sajjad, A.K.L., Shamaila, S., Tian, B., Chen, F., Zhang, J., "Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO_2 photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, V.177, (2010), 781–791.
17. Yu, C., Cai, D., Yang, K., Yu, J. C., Zhou, Y., Fan, C., "Sol-gel derived S,I-codoped mesoporous TiO_2 photocatalyst with high visible-light photocatalytic activity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 71, (2010), 1337–1343.

18. Qamar, M., Gondal, M.A., Yamani, Z.H., "Removal of Rhodamine 6G induced by laser and catalyzed by Pt/WO₃ nanocomposite", *Catalysis Communications*, V. 11, (2010), 768–772.
19. Ahandani, Z. P., Yangjeh, A.H., "Fast, green and template-free method for preparation of Zn_{1-x}Cd_xS nanoparticles using microwave irradiation and their photocatalytic activities", *Physica E*, V. 43, (2010), 216–223.
20. El-Kemary, M., El-Shamy, H., "Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 205, (2009), 151–155.
21. Wang, Z., Chen, C., Wu, F., Zou, B., Zhao, M., Wang, J., Feng, C., "Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals", *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, (2009), 615–620.
22. Zu, S., Wang, Z., Liu, B., Fan, X., Qian, G., "Synthesis of nano-Cd_xZn_{1-x}S by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 476, (2009), 689–692.
23. Xiao, Q., Zhang, J., Xiao, C., Tan, X., "Photocatalytic degradation of methylene blue over Co₃O₄/Bi₂WO₆ composite under visible light irradiation", *Catalysis Communications*, V. 9, (2008), 1247–1253.
24. Chergui – Bouafia, S., Alloune, R., "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications", *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07*, Tlemcen, Algérie, (2007), 163 – 170.
25. Boukrouh, S., "synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂, préparés par pulvérisation réactive DC magnétron, destinés à la photocatalyse", thèse de doctorat, Physique, Université Mentouri de Costantine, Algérie, (15 février 2009).
26. Bamoulid, L., "Mise au point d'un nouveau photocatalyseur supporté sur un acier inoxydable pour la dépollution de l'eau", thèse de doctorat, science des matériaux, Université Paul Sabatier de Toulouse, France, (27 avril 2007), 29-45.
27. Ouidri, S., "Etude de l'époxydation photocatalytique des oléfines sur des catalyseurs à base de bentonites pontées", thèse de doctorat, Génie des procédés, Université Saad Dahlab, Blida, Alger, (2010), 28-36.

28. Mills, A., Le Hunte, S., "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, V. 108, (1997), 1-35.
29. Peruchon, L., "Caractérisations des propriétés photocatalytiques des verres autonettoyants – corrélation entre paramètres physico-chimiques et activité photocatalytique", thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France, (14 mars 2007).
30. Bessekhoud, Y., Chaoui N., Trzpit, M., Ghazzal, N., Robert, D., Weber, J.V., "UV–vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors suspension", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 183, (2006), 218–224.
31. Wu, L., Yu, J.C., Fu, X., "Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 244, (2006), 25–32.
32. Chovet, A., Masson, P., "Physique des semi-conducteurs", Ecole polytechnique - université de Marseille, Département micro-électronique et télécommunication, (2005).
33. Lin, X., Huang, F., Xing, J., Wang, W., Xu, F., "Heterojunction semiconductor SnO₂/SrNb₂O₆ with an enhanced photocatalytic activity: The significance of chemically bonded interface", *Acta Materialia*, V. 56, (2008), 2699–2705.
34. Haddou, M., "Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse", thèse de doctorat, Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, France, (05 février 2010), 49-53.
35. Bessekhoud, Y., "Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂", thèse de doctorat, Chimie, Chimie-Physique, Université de Metz, France, (18 Décembre 2003).
36. Godocikova, E., Balaz, P., Gock, E., Choi, W. S., Kim, B. S., "Mechanochemical synthesis of the nanocrystalline semiconductors in an industrial mill", *Powder Technology*, V. 164, (2006), 147–152.

37. Thambidurai, M., Murugan, N., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Vasantha, S., Balasundaraprabhu, R., "Influence of the Cd/S Molar Ratio on the Optical and Structural Properties of Nanocrystalline CdS Thin Films", *J. Mater. Sci. Technol*, V. 26 (3), (2010), 193-199.
38. Grimes, C. A., Varghese, O. K., Ranjan, S., "Non-Oxide Semiconductor Nanostructures, dans : *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*", Edité par : Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese, Springer, (2008), 427-483.
39. Zhu, J., Zach, M., "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, V. 14, (2009) 260–269.
40. Mu, C. F., Yao, Q. Z., Qu, X. F., Zhou, G. T., Li, M. L., Fu, S. Q., "Controlled synthesis of various hierarchical nanostructures of copper sulfide by a facile microwave irradiation method", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 371, (2010), 14–21.
41. Xu, S., Wang, Q., Cheng, J. h., Meng, Q. h., Jiao, Y., "Preparation and characteristics of porous CuS microspheres consisted of polycrystalline nanoslices", *Powder Technology*, V. 199, (2010) 139–143.
42. Chen, Y., Wu, Q. S., Ding, Y. P., "Synthesis of brush-like CdS nanorod arrays through a novel hydrothermal reaction of simultaneous solvent-oxidation-hydrolysis", *Journal of Experimental Nanoscience*, V. 2, n°. 3, (September 2007), 171–176.
43. Barzegar, M., Yangjeh, A.H., Behboudnia, M., "Ultrasonic-assisted preparation and characterization of CdS nanoparticles in the presence of a halide-free and low-cost ionic liquid and photocatalytic activity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 71, (2010), 1393–1397.
44. Di, X., Kansal, S. K., Deng, W., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of flowerlike cadmium sulfide nanostructure", *Separation and Purification Technology*, V. 68, (2009), 61–64.
45. Yang, H., Huang, C., Li, X., Shi, R., Zhang, K., "Luminescent and photocatalytic properties of cadmium sulfide nanoparticles synthesized via microwave irradiation", *Materials Chemistry and Physics*, V. 90, (2005), 155–158.

46. Boukhatem, H., Djouadi, L., Abdelaziz, N., Khalaf, H., "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS–montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, V. 72, (2013), 44–48.
47. Zhu, H., Jiang, R., Xiao, L., Chang, Y., Guan, Y., Li, X., Zeng, G., "Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, V. 169, (2009), 933–940.
48. Han, Z., Zhu, H., Ratinac, K. R., Ringer, S. P., Shi, J., Liu, J., "Nanocomposites of layered clays and cadmium sulfide: Similarities and differences in formation, structure and properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 108, (2008), 168–182.
49. Han, Z., Yang, Q., Shi, J. Lu., G.Q., Lewis, S. W., "Well-dispersed cadmium sulfide prepared in the presence of laponite by microwave irradiation", *Solid State Sciences*, V. 10, (2008), 563-568.
50. Xiao, J., Peng, T., Dai, K., Zan, L., Peng, Z., "Hydrothermal synthesis, characterization and its photoactivity of CdS/Rectorite nanocomposites", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 180, (2007), 3188–3195.
51. Zhang, Y. J., Zhang, L., "Photocatalytic degradation of formic acid with simultaneous production of hydrogen over Pt and Ru-loaded CdS/Al-HMS photocatalysts", *Desalination*, V. 249, (2009), 1017–1021.
52. Jang, J. S., Ham, D. J., Lakshminarasimhan, N., Choi, W. y., Lee, J. S., "Role of platinum-like tungsten carbide as cocatalyst of CdS photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation", *Applied Catalysis A: General*, V. 346, (2008), 149–154.
53. Lunawat, P. S., Kumar, R., Gupta, N. M., "Structure Sensitivity of Nano-structured CdS/SBA-15 Containing Au and Pt Co-catalysts for the Photocatalytic Splitting of Water", *Catal Lett*, V. 121, (2008), 226–233.
54. Li, F., Wu, J., Qin, Q., Li, Z., Huang, X., "Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures", *Powder Technology*, V. 198, (2010), 267–274.
55. Wang, X. y., Fang, Z., Lin, X., "Copper sulfide nanotubes: facile, large-scale synthesis, and application in photodegradation", *J Nanopart Res*, V. 11, (2009), 731–736.

56. Chen, L., Yu, W., Li, Y., "Synthesis and characterization of tubular CuS with flower-like wall from a low temperature hydrothermal route", *Powder Technology*, V. 191, (2009) 52–54.
57. Zhang, H., Chen, G., Bahnemann, D.W., "Environmental Photo(electro) catalysis: Fundamental Principles and Applied Catalysts dans: *Electrochemistry for the Environment*" Edité par : Christos Comninellis, Guohua Chen , Springer, (2010), 371-442.
58. Poormohammadi-Ahandani, Z., Habibi-Yangjeh, A., "Microwave-assisted preparation of $Zn_{1-x}Cu_xS$ nanoparticles by a fast, green, and template-free method and photocatalytic activity", *Desalination*, V. 271, Issues 1-3, (2011), 273-278.
59. Naghiloo, S., Habibi-Yangjeh, A., Behboudnia, M., "Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue on $Zn_{1-x}Cu_xS$ nanoparticles prepared by a simple green method", *Applied Surface Science*, V. 257, (2011), 2361–2366.
60. Esmaili, M., Habibi-Yangjeh, A., "Microwave-assisted preparation and characterization of $Zn_{1-x}Cd_xS$ nanoparticles in presence of an ionic liquid and their photocatalytic activities", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 496, (2010), 650–655.
61. Zhang, W., Xu, R., "Surface engineered active photocatalysts without noble metals: $CuS-Zn_xCd_{1-x}S$ nanospheres by one-step synthesis", *international journal of hydrogen energy*, V. 34, (2009), 8495 – 8503.
62. Wang, Y., Wang, Y., Xu, R., "Synthesis of Zn-Cu-Cd sulfide nanospheres with controlled copper locations and their effects on photocatalytic activities for H_2 production", *international journal of hydrogen energy*, V. 35, (2010), 5245 -5253.
63. Yang, Y.J., "The thioglycerol catalyzed reaction of metal salts and elemental sulfur: A new approach for the preparation of nanocrystalline metal sulfides", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 276, (2006) 192–196.
64. Song, L., Zhang, S., Chen, B., Ge, J., Jia, X., "Fabrication of ternary zinc cadmium sulfide photocatalysts with highly visible-light photocatalytic activity", *Catalysis Communications*, V. 11, (2010), 387–390.

65. Yang, H., Huang, C., Li, X., Shi, R., Zhang, K., "Luminescent and photocatalytic properties of cadmium sulfide nanoparticles synthesized via microwave irradiation", *Materials Chemistry and Physics*, V. 90, (2005), 155–158.
66. Khanna, P.K., Subbarao, V., "Synthesis of fine CdS powder from direct in-situ reduction of sulphur and cadmium salts in aqueous N, N'-dimethylformamide", *Materials Letters*, V. 58, (2004), 2801– 2804.
67. Xie, H., Tian, C., Li, W., Feng, L., Zhang, J., Wu, L., Cai, Y., Lei, Z., Yang, Y., "Preparation of p- type CdS thin films and in situ dark conductivity in vacuum deposited CdS:Cu films", *Applied Surface Science*, V. 257, (2010), 1623–1627.
68. Wang, L., Wang, W., Shang, M., Yin, W., Sun, S., Zhang, L., "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase", *international journal of hydrogen energy*, V. 35, (2010), 19 – 25.
69. Liu, M., Guo, L., "Double Surfactants-assisted Hydrothermal Synthesis of Cd_{1-x}Zn_xS Solid Solution as an Efficient Visible-light-driven Photocatalyst for Hydrogen Production", 18th World Hydrogen Energy Conference, 2010 - WHEC 2010.
70. Esmaili, M., Habibi-Yangjeh A., "Microwave-assisted preparation and characterization of Zn_{1-x}Cd_xS nanoparticles in presence of an ionic liquid and their photocatalytic activities", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 496, (2010), 650–655.
71. Liu, G., Zhao, L., Ma, L., Guo, L., "Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on a novel Cd_xCu_yZn_{1-x-y}S catalyst", *Catalysis Communications*, V. 9, (2008), 126–130.
72. Kansal S.K., Singh M., Sud D., "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts", *Journal of Hazardous Materials*, V. 141, (2007), 581–590.
73. Kansal, S. K., Ali, A. H., Kapoor, S., "Photocatalytic decolorization of biebrich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts", *Desalination*, V. 259, (2010), 147–155.
74. Rauf, M.A., Meetani, M.A., Khaleel, A., Ahmed, A., "Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS", *Chemical Engineering Journal*, V. 157, (2010), 373–378.

75. Chakrabarti, S., Dutta, B. K., "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *Journal of Hazardous Materials B*, V.112, (2004), 269 - 278.
76. Rauf M.A., Salman Ashraf, S., "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution", *Chemical Engineering Journal*, V. 151, (2009), 10–18.
77. Gaya, U. I., Abdullah, A. H., "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, V. 9, (2008), 1–12.
78. Gupta, V. K., Jain, R., Agarwal, S., Shrivastava, M., "Kinetic of photocatalytic degradation hazardous dye Tropaeoline 000 using UV/TiO₂ in a UV reactor", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 378, (2011), 22–26.
79. Akpan, U.G., Hameed, B.H., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ –based photocatalysts: A review", *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, (2009), 520–529.