

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

**Laboratoire de Génie Chimique**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

Synthèse et caractérisation de photocatalyseur  
nanocomposite à base de ZnO/CdS et son application  
dans la photo dégradation de colorant Rhodamine 6G

Présenté par :

M<sup>elle</sup> BOUALAMI Imen

Encadré par :

Mr. KHALAF Hussein

Mr. BOUTOUMI Hocine

Année universitaire 2017/2018

## ملخص

يمكن تحسين فاعلية الحفز الضوئي للمركبات النانومترية لأوكسيد الزنك بأضافة انصاف نواقل مختلفة بنسبة بسيطة مما يساهم بتحسين فاعليتها الضوئية في مجال الأشعة المرئية(الشمسية).  
تم خلال هذا العمل اختيار كبريت الكادميوم لإضافته بهدف تحسين فعالية التحفيز الضوئي لمحفز اوكسيد الزنك و تم بعد ذلك تحضير محفزات ضوئية نانومترية على اساس هذين المركبين بإشتغال طريقة الترسيب.  
تم إختبار الفاعلية الضوئية لأوكسيد الزنك النقي ولكلا المركبين من خلال إجراء إختبارات التحلل الضوئي على ملون الرودامين ج 6 كجزيء نموذجي. سمحت نتائج هذه الاختبارات بوضع نموذج لحركية التحلل الضوئي لكل من المحفزات المكونة من أكسيد الزنك النقي أو المنشط . وبمقارنة هذه النماذج الحركية نستنتج أن أكسيد الزنك المنشط بكبريت الكادميوم هو الأكثر فاعلية في عملية التحلل الضوئي بالأشعة المرئية.  
وتمت دراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة على سرعة وفاعلية التفكك الضوئي مثل تركيز الملون و النسبة المئوية لكبريت الكادميوم. درجة حرارة التكليل تلعب دور ايجابي بالنسبة لأوكسيد الزنك بتحسين التبلور و الفعالية الضوئية بعكس خليط اوكسيد الزنك وكبريت الكادميوم.

نتائج التحليل بأشعة (أكس) سمح بتحديد التركيب البلوري للمحفزات الضوئية و التي هي " ورتوزيت" و المكعب لكلا من اوكسيد الزنك وكبريت الكادميوم على التوالي.  
نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء تثبت وجود اوكسيد الزنك وكبريت الكادميوم من خلال القيم العظمى للروابط عند 460 و 500 سم<sup>-1</sup> على التوالي.

## الكلمات المفتاحية

الحفز الضوئي اللامتجانس - اوكسيد الزنك - كبريت الكادميوم- المركبات النانومترية- الرودامين ج6 – تنشيط الحفز.

## **ABSTRACT**

The photocatalytic activity of the zinc oxide (ZnO) nanoparticles can be enhanced and extended to the visible range by means of doping with another semiconductor.

In this work, the choice is fixed on CdS for ZnO doping to improve the photocatalytic activity of photocatalysts based ZnO.

ZnO/CdS nanocomposites were synthesized by the precipitation method and their photoactivity was evaluated by studying the Rhodamine 6G photocatalytic degradation kinetics. The results of the tests carried out show that the photodegradation of the latter in the visible light in the presence of ZnO/CdS is faster in comparison with the ZnO. On the other hand, the study of the effect of certain parameters affecting the photoactivity, such as the pH of the solution, percentage of CdS, the calcination, shows that the latter has a positive influence on the crystallinity and photoactivity of the ZnO, contrary to the ZnO / CdS. A XRD analysis shows the formation of crystalline structures phases of "wurtzite" and "cubic" nanoparticles of ZnO and CdS respectively. FTIR analysis confirms the successful synthesis of ZnO / CdS nanocomposite due to the existence of Zn-O and Cd-S bond Absorption peaks at  $460\text{ cm}^{-1}$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  respectively.

## **KEYWORDS**

Heterogeneous Photocatalysis, Nanocomposite, Zinc Oxide, Cadmium Sulfide, Doping, Rhodamine 6G.

## **RESUME**

L'activité photocatalytique des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) peut être étendue dans la gamme visible par le biais du dopage par un autre semi – conducteur.

Dans le présent travail le choix se fixe sur le dopage de ZnO par CdS pour l'amélioration de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs à base de ZnO.

Des nanocomposites ZnO/CdS ont été synthétisés par la méthode de la précipitation et leur photoactivité a été évaluée par étude de la cinétique de dégradation photocatalytique du Rhodamine 6G. Les résultats des tests réalisés montrent que la photo-dégradation de ce dernier dans la lumière visible en présence de ZnO/CdS est plus rapide en comparaison avec le ZnO. D'autre part, l'étude de l'effet de certains paramètres influant la photoactivité, tel que le pH de la solution, pourcentage de CdS, la calcination montre que cette dernière influe positivement sur la cristallinité et la photoactivité le ZnO, contrairement au ZnO/CdS. Une analyse de DRX montre la formation des phases de structures cristalline de « wurtzite » et « cubique » des nanoparticules ZnO et CdS respectivement. L'analyse de FTIR confirme la synthèse réussie de Nanocomposite ZnO/CdS par l'existence de pics de la liaison Zn-O et de Cd-S qui sont  $460\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

## **LES MOTS CLES**

La Photocatalyse hétérogène, Nanocomposite, Oxyde de zinc, Sulfure de Cadmium, Le dopage, Rhodamine 6G.



## REMERCIEMENTS

*Je rends grâce au bon DIEU le tout puissant de m'avoir*

*Donner la force, la volonté, le courage, et la patience Pour réaliser ce modeste travail dans les Meilleures conditions. Que les mots ne suffisent pas pour le remercier, alors j'ai préféré ne rien dire.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mes chers parents qui m'ont guidé depuis mon enfance vers le chemin du savoir.*

*Je tiens à remercier tous les enseignants qui m'ont enseigné du niveau primaire, jusqu'à l'université.*

*Je tiens à remercier KHALAF Hossien, à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, pour m'avoir encadré et m'accepté dans son équipe. Son aide inestimable, sa compétence, sa grande expérience et les conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de conduire ce modeste travail jusqu'à son terme.*

*Je ne saurais terminer sans remercier vivement Monsieur BOUTOUMI Hossien mon co-promoteur, Monsieur AITBENHAMOU Nabil Ingénieur à CRAPC et Mme LAKHALI SAMIA, technicien supérieur à CRAPC. MOGHNI Nassiba le doctorant de laboratoire de génie chimie de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, pour leurs collaborations, leurs aides.*

*Je remercie aussi toute personne ayant contribué à l'aboutissement de ce modeste travail, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Et toute personne qui m'a aidé, conseillé, orienté et encouragé.*

*A vous Tous.... Un grande Merci de tout cœur !*

*IMEN*

## DEDICACES

✿ *Je dédie mon mémoire ... ✍*

*A mon très cher père.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime,  
le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour  
vous et celui qui m'a indiqué la bonne voie en me  
rappelant que la volonté fait toujours les grands  
hommes.*

*A ma très chère mère.*

*A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa  
bonne éducation, la source de tendresse et l'exemple du  
dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de  
prier pour moi.*

*A mes très chères sœurs : Sabah, Nawel et Abir.*

*A mon cher frère Mohamed.*

*A mes chers neveux : M<sup>d</sup> Younes, Maria, Ines et Assil.*

*A mes très chers amis.*

*A mon promoteur Pr .KHALAF Hussein.*

*A mes camarades de la promotion (Génie chimique  
2018), mes enseignants.*

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

*IMEN*

## **TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>CHAPITRE 1 : LES COLORANTS</b>	
1.1. INTRODUCTION.....	3
1.2. DIFFINITION DES COLORANTS.....	3
1.2.2. Les colorants synthétiques.....	4
1.2.2.1. Généralité.....	4
1.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	4
1.3.1. Les colorants utilisés dans le textile.....	4
1.3.1.1. Classification chimique.....	4
1.3.1.2. Classification tinctoriale.....	5
1.3.2. Les colorants utilisés dans l'alimentation.....	5
I.4. IMPACTS DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE.....	5
1.4.1. Pourquoi faut-il traiter les effluents textiles .....	5
1.4.2. Bioaccumulation.....	6
1.4.3. Toxicité des colorants.....	6
1.4.4. Législation environnementale.....	7
I.5. PROCÉDÉS CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES COLORANTS.....	7
1.5.1. Généralité sur les traitements.....	7
1.5.1.1. Méthodes physiques.....	7
1.5.1.2. Méthodes chimiques.....	8
1.5.3. Méthodes biologiques.....	8

1.6. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCES.....	8
1.6.1 Généralisé .....	8
1.6.2. radicaux hydroxyles.....	8
1.6.2.1. Description et caractéristiques de $\text{OH}^\bullet$ .....	8
1.6.2.2. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	9
1.6.3. Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydations avancées.....	10
1.7. CONCLUSION .....	11
<b>CHAPITRE 2 : LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE</b>	
2.1. INTRODUCTION.....	12
2-2. PHOTOCATALYSE HETEROGENE .....	12
2.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	13
2.2.2. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène.....	14
2.2.3. Avantages et inconvénient de la photocatalyse hétérogène.....	14
2.2.4. Application de la photocatalyse hétérogène.....	14
2.3. LES SEMI-CONDUCTEUR.....	14
2.3.1. dopage de semi-conducteurs.....	15
2.3.1.1. dopage de type n.....	15
2.3.1.2. dopage de type p.....	15
2.4. SEMI CONDUCTEUR ZNO.....	15
2.4.1. Principe de photocatalyse hétérogène $\text{ZnO}/\text{UV}$ .....	15
2.4.2. Les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur $\text{ZnO}$ .....	17
2.4.2.1 semi-conducteur actif en photocatalyse.....	17
2.4.2.2 Propriétés cristallographiques du $\text{ZnO}$ .....	17
2.4.2.3. Propriétés électroniques.....	18

2.4.2.4. Propriétés optiques.....	18
2.5. SEMI-CONDUCTEURS dopés (HETEROJONCTION).....	18
2.5.1. ZnO dopé avec sulfure de cadmium CdS.....	19
2.5.1.1. Le semi-conducteur CdS.....	19
2.5.1.2. Propriétés photocatalytique de CdS.....	19
2.5.1.3. Structure cristalline de CdS.....	19
2.5.2. Principe de dopage.....	20
2.6. CONCLUSION.....	20
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>CHAPITRE 3: METHODES ET MATIERS</b>	
3.1. PRODUITS ET APPAREILLAGES UTILISENT.....	21
3.1.1. Produits chimiques utilisés.....	21
3.1.2. Appareillages .....	21
3.2. SYNTHÈSE DE PHOTOCATALYSEUR.....	22
3.2.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc.....	22
3.2.2. Synthèse des nanoparticules de CdS.....	23
3.2.3. Synthèse des nanoparticules ZnO/CdS.....	25
3.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PHOTOCATALYSEURS.....	26
3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	26
3.3.2. Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	27
3.4. EVALUATION DE PHOTOCATALYTIQUE.....	28
3.4.1. Domaines d'irradiation UV-365.....	28
3.4.2. Description du photoréacteur .....	28
3.4.3. Polluant modèle.....	30

3.5. Méthodes d'analyse .....	31
3.5.1. Spectrophotomètre UV-visible.....	31
3.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	32
3.5.3 Mise en œuvre des réactions photocatalytiques.....	33
3.5.3.1. Test de photolyse sur la Rhodamine 6G.....	33
3.5.3.2. Test d'adsorption sur la Rhodamine 6G.....	33
3.5.3.3. Test de photocatalyse sur la Rhodamine 6G.....	34
3.5.3.4 Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	34
3.6. Effet des paramètres opérationnels.....	35
3.6.1. Effet du pourcentage de dopage.....	35
3.6.2. Effet du pH .....	35
<b>CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
4.1.ÉTUDE DE LA PHOTO DEGRADATION DE RHODAMINE 6G.....	36
4.1.1. Spectre d'absorption du colorant.....	36
4.1.2. Courbe d'étalonnage du colorant rhodamine 6G .....	37
4.2. Les résultats de caractérisation.....	37
4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	37
4.2.1.1. Analyse DRX de CdS pure.....	37
4.2.1.2. Analyse DRX de ZnO pure.....	38
4.2.1.3. Analyse DRX de ZnO/CdS.....	39
4.2.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	40
4.3. LES RESULTATS DES TESTS PHOTOCATALYTIQUES.....	42
4.3.1. Test de photolyse.....	42

4.3.2. Test d'adsorption.....	43
4.3.3. Test de photodégradation du colorant Rhodamine 6G.....	45
4.3.3.1. L'activité photocatalytique de CdS.....	45
4.3.3.2. L'activité photocatalytique de ZnO et de ZnO/CdS.....	46
4.4. CONCLUSION.....	52
CONCLUSION GENERALE.....	54

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1: Quelques classifications chimique et tinctoriale des colorants.....	5
Tableau 1.2: Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents textiles .....	7
Tableau 3.1 : Les produits et réactifs chimiques utilisés durant cette étude.....	21
Tableau 3.2 : Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine 6G.....	30
Tableau 4.1: Rendement de l'adsorption des catalyseurs CdS, ZnO et ZnO/CdS.....	45
Tableau 4.2 : Les taux de dégradation les constants de vitesse et les valeurs de $R^2$ des différents pourcentages de dopage. ....	47
Tableau 4.3 : Les taux de dégradation les constants de vitesse de dégradation et les valeurs de $R^2$ des échantillons.....	52



## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.....	6
Figure 1.2: Caractéristiques du radical OH• .....	9
Figure 2.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène ZnO.....	17
Figure 2 2 : Structure cristallographique hexagonal du ZnO (Würtzite).....	18
Figure 2.3 : Structure cristallographique du CdS (cubique).....	19
Figure 2.4 : Principe de dopage de l'oxyde de zinc par le sulfure de cadmium.....	20
Figure3.1. Description schématique de la synthèse du nanocomposite ZnO.....	23
Figure3.2 Description schématique de la synthèse du nanocomposite CdS.....	24
Figure3.3. Description schématique de la synthèse du nanocomposite ZnO/CdS .....	25
Figure 3.4 : Schéma descriptif de la photo réacteur.....	29
Figure 4.1 : Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 6G.....	36
Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH neutre.....	37
Figure 4.18: Spectre de diffraction X de nanocomposite de CdS.....	38
Figure 4.4: Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO.....	39
Figure 4.5: Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO/CdS : non calciné et calciné à 400°C.....	40
Figure 4.6: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO seul non calciné et calciné à 400°C.....	41
Figure 4.7: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO/CdS non calciné et calciné à 400°C.....	41

Figure 4.8 : Photolyse du colorant rhodamine 6G sous irradiation UV-Vis.....	43
Figure 4.9 : Adsorption du Rhodamine 6G pH neutre en présence de CdS, ZnO non calciné et calciné à 400 °C et ZnO/CdS non calciné et calciné à 400 °C .....	44
Figure 4.10 : la cinétique de la dégradation de CdS pur.....	46
Figure 4.11 : la cinétique de différents pourcentages de la dégradation de dopage ZnO/CdS.....	47
Figure 4.12 : la cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO et ZnO/CdS sans calcination. ....	48
Figure 4.13: la cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO et ZnO/CdS calciné à 400°C. ....	48
Figure 4.14 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO non calciné.....	49
Figure 4.15 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO calciné à 400 °C.....	50
Figure 4.16 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS non calciné.....	50
Figure 4.17 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS calciné à 400 °C.....	50

## LISTE D'ABRIVIATION

A :	Absorbance.
POA :	Procédés d'oxydation avancée.
UV :	ultra-violet.
DRX :	diffraction des rayons X.
IRTF :	Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier.
ppm :	partie par million.
$\Theta_{hkl}$ :	l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).
$d_{hkl}$ :	la distance inter réticulaire entre les plans diffractant.
$\lambda_2$ :	la longueur d'onde du faisceau incident (nm).
n :	l'ordre de la diffraction.
$\lambda_1$ :	la longueur d'onde de la lumière incidente (nm).
c :	la vitesse de la lumière (m/s).
h :	la constante de Planck.
g :	gramme.
DCO :	demande chimique en oxygène.
OH <sup>•</sup> :	radicaux hydroxyles.
h :	constante de Planck (J.s).
v :	fréquence (Hz).
TiO <sub>2</sub> :	L'oxyde de titane.
CdS :	Sulfure de cadmium.
ZnO :	Oxyde de zinc.
I <sub>0</sub> :	l'intensité de la lumière incidente.
I :	l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution
T :	la transmission.
k :	constante caractéristique de l'échantillon.
A :	l'absorption pour une longueur d'onde.
$\epsilon$ :	Le coefficient d'extinction molaire (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ).
l :	la distance traversée par la lumière (cm).
C :	la concentration molaire du R6G (gL <sup>-1</sup> ).
L :	Litre.
K :	la constante de vitesse (min <sup>-1</sup> ).
n:	Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction
$\lambda$ :	Longueur d'onde du rayonnement utilisé.
$d_{hkl}$ :	Distance inter planaire entre les plans réticulaires la famille (hkl).
$\theta$ :	Angle de diffraction(°).
ICDD :	International Center for Diffraction Data

AMCSD:	American Minerologist Crystal Structure Data base.
COD :	Crystal Open Data base.
K $\alpha$ :	La radiation.
$\lambda_{\max}$ :	Longueur d'onde maximale (nm).
tr :	Tour.

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau est à l'origine de la vie, depuis toujours l'eau a jouée un rôle vital sur notre terre, aussi bien pour la nature que pour l'être humaine. Comme c'est le cas dans plusieurs pays, en général, les principales sources de pollution des eaux sont les rejets d'eaux. Cependant, le secteur textile, qui est parmi l'un des pollueurs majeurs de secteur industriel qui est un très grand consommateur d'eau et qui génère une pollution très importante avec des rejets fortement contaminés par des colorants, ces derniers sont de plus en plus de synthèse.

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. Elles occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [1].

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques. En cœur, ces traitements permettent de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase [2]. D'ou la nécessité de développer des nouvelles procédés de traitement efficaces, et de taille adaptable aux diverses applications. Parmi lesquels les procédés d'oxydation avancée (POA), qui conduit à la minéralisation totale des contaminants toxiques. Ils sont basées sur la production des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  très oxydantes, sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques en raison de sa haute réactivité ( $E^\circ = 2,73 \text{ V}$ ). Elles peuvent être subdivisées en trois groupes tels que l'oxydation chimique en phase homogène, la photocatalyse en phase homogène et la photocatalyse en phase hétérogène.

La Photocatalyse hétérogène a bénéficié des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche qui lui ont permis de se développer. Les semi-conducteurs jouent le rôle de photocatalyseurs.  $\text{ZnO}$  est un semi-conducteur ayant un gap de (3,3 eV), une énergie de liaison d'excitation élevée (60 MeV), une conductivité de type n, abondant dans la nature et dans l'environnement.  $\text{ZnO}$  peut absorber la lumière UV Cependant, pour une

meilleure efficacité photocatalytique il est souhaitable que ce photocatalyseur doivent absorber les UV en plus que de la lumière visible, l'écart de la bande de ZnO doit être rétrécie ou divisés en plusieurs sous-espaces, qui peuvent être obtenus en mettant en oeuvre des ions de métaux de transition, ou par couplage [3]. Parmi eux le sulfure de cadmium (CdS) est le préféré parce que il adsorbé dans la visible. La variété des structures nanométriques d'oxyde de zinc signifie que ZnO peut être classé parmi les nouveaux matériaux avec des applications potentielles dans de nombreux domaines de la nanotechnologie.

Dans la présente étude, on va procéder synthèse des nanoparticules de ZnO et CdS et le dopage CdS-ZnO par la méthode de la précipitation. L'étude de se dopage on a montré que la performance photocatalytique des échantillons qui a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G dans la lumière visible.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

**La première partie** comporte deux chapitres, sera consacrée à une synthèse bibliographique. Dans le **premier chapitre** on présentera brièvement les colorants de synthèse, leur impact sur l'environnement et les techniques classiques de dépollution et en terminera par les POA et leurs catégories. Dans **le deuxième chapitre** on parlera sur la photocatalyse hétérogène. Enfin une bref définition des semi-conducteurs et on termine par l'oxyde de zinc et le sulfure de cadmium les catalyseurs utilisés dans cette étude.

**La deuxième partie** est consacrée aux techniques expérimentales et leurs résultats et discussions. Elle se compose de deux chapitres. Dans **le troisième chapitre** on présente les produits et les matériels expérimentaux utilisés puis la synthèse des photocatalyseurs, ainsi que leurs caractérisations, en termineront par les méthodes d'analyse.

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

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

## CHAPITRE 1

### LES COLORANTS

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

#### **1.1. INTRODUCTION**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. L'être humain a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. Et depuis Nous vivons dans un monde où tout est coloré. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie moderne.

Nous sommes loin d'imaginer que les vêtements que nous portons et qui sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures, entraîne une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour l'homme. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques.

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [4]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991[4].

#### **1.2. DEFINITION DES COLORANTS**

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Les colorants sont des composés organiques, capables d'absorber

certaines radiations lumineuses dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires, utilisés en industrie textile, ils polluent par leur rejets l'environnement et engendre des problèmes écologiques. On distingue deux grands familles de colorants ; Les colorants naturelle et les colorants synthétiques.

### **1.2.1. Les colorants synthétiques**

#### **1.2.1.1. Généralité**

Le premier colorant de synthèse la mauvéine fût découverte par un jeune chimiste anglais William Henry Perkin en 1856, (la mauvéine c'est un dérivé des hydrocarbures aromatique contenu dans le godron de la houille, obtenue à partir de l'aniline).

Les colorants synthétiques sont créés industriellement par l'homme et sont des copies conformes des colorants naturels. Ils ont pris une place de plus en plus importante et ont fini par supplanter les colorants naturels. Ils sont plus stable, ont une durée de vie plus longue et ont une coloration plus forte. Ce qui permet de réduire leur utilisation à de petite quantité. Un autre avantage, c'est qu'ils sont moins couteux et peuvent être fabriqués en grande quantité.

La production mondiale des colorants synthétiques est estimés à plus de 800 000 t/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70% [5]. Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur de la chimie moderne, ce n'est plus une douzaine de colorants naturels qui sont utilisés mais plusieurs milliers (environ 8000) pour la plupart synthétiques, répertoriés dans le Color Index [2] sous 40000 dénominations commerciales [1].

## **1.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS**

### **1.3.1 Colorants utilisées dans le textile**

Les principaux de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuir, matières plastiques,.....etc.)

#### **1.3.1.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [6].



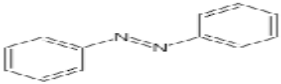
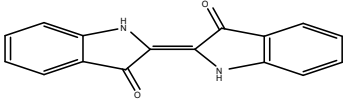
### 1.3.1.2 Classification tinctoriale

Le classement préfère par domaines d'application. Dont les renseignements suivants sont important : la solubilité du colorant, l'affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Définies cette fois par les auxochromes [6, 7, 8].

### 1.3.2. Les colorants utilisés dans l'alimentation

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

**Tableau 1.1: Quelques classifications chimique et tinctoriale des colorants.**

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<b>Classifications chimique</b>	
Azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, tris-azoïques, ...etc.;</li> <li>- Constituent 50 % de la production mondiale des colorant</li> </ul>
Indigoïdes 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'indigo;</li> <li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage;</li> <li>- Faible solidité à la lumière.</li> </ul>
<b>Classifications tinctoriale</b>	
Basiques oucationiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques);</li> <li>- Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres;</li> </ul>
Acides ouanioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates;</li> <li>- Affinité élevée aux fibres textiles;</li> </ul>

## 1.4. IMPACTS DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE

### 1.4.1. Pourquoi faut-il traiter les effluents textiles ?

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [9]. Le rejet de ces eaux

résiduaux dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

### **1.4.2. Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure 1.1).

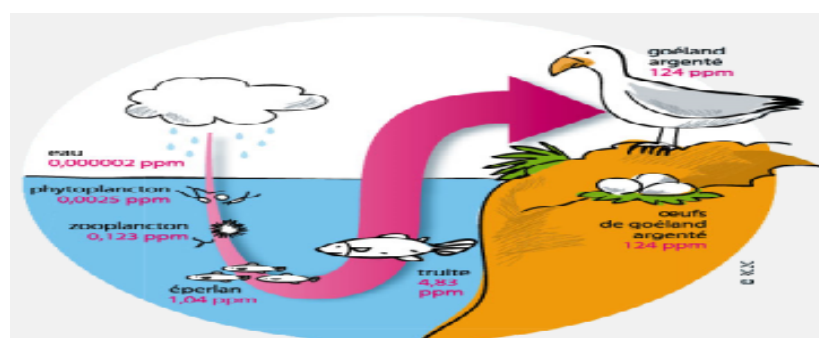


Figure 1.1: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [10].

### **1.4.3. Toxicité des colorants**

L'industrie textile est un segment très important pour l'économie mondiale, avec une croissance considérable au cours des dernières années. En conséquence, on observe une augmentation de la contamination environnementale due à la grande quantité de colorants impliqués dans le processus textile qui sont rejetés dans les effluents liquides. Environ 10-15% des colorants sont libérés dans l'environnement [11]. Ce qui représente un facteur de risque très sérieux pour l'environnement et la santé public.

Les colorants azoïques sont la principale classe chimique des colorants avec la plus grande variété de couleurs, ils sont largement utilisés (60 à 70%) par l'industrie. Ces colorants sont caractérisés par une ou plusieurs liaisons azoïques ( $R_1-N = N-R_2$ ), et par des structures aromatiques [12]. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques.

Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta-géniques et cancérigènes [4].

#### **I.4.4. Législation environnementale**

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau 1.2 précise les limites réglementaires de ces rejets.

**Tableau 1.2: Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents textiles [13].**

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO5	mg/L	150	200
DCO	"	250	300
Matières décantables	"	0.4	0.5
Matières non dissoutes	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
permanganate	"	20	25

### **I.5. PROCÉDES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CONTENANT DES COLORANTS**

#### **1.5.1. Généralités sur les méthodes de traitements**

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, chimiques et biologiques.

**1.5.1.1. Méthodes physiques :** tels que les techniques d'adsorption (charbon actif, tamis moléculaire...), et physico-chimiques (coagulation, floculation et décantation), Filtration sur membrane. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles nécessitent d'éliminer le polluant, après concentration de celui-ci, par incinération ou par mise en décharge [14].

**1.5.1.2. Méthodes chimique** : tels que Les méthodes de récupération (La clarification, La précipitation ....), et Les méthodes d'oxydation classiques (chloration, l'ozonation).

**1.5.1.3. Méthodes biologique** : applicables sur les effluents classiques, biodégradables et peu toxiques. Ces des techniques peu onéreuses, mais engendre d'importantes quantités de boues biologiques nécessitant un traitement ultérieur [15].

Les traitements physico-chimiques traditionnels sont couramment utilisés pour la dépollution des effluents industriels, ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase [2]. D'où la nécessité de développer d'autre procédés de traitement, Pour cette raison on fait appel aux procédés d'oxydations avancées (POA) qui conduisent à la minéralisation totale des contaminants toxiques.

## **1.6. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCES**

### **1.6.1. Généralité**

L'oxydation par des procédés classique demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [16].

Les technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA), qui sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Le but est la minéralisation totale des polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques.

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

### **1.6.2. Radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup>**

#### **1.6.2.1. Description et caractéristiques d'OH<sup>•</sup>**

Le radical hydroxyle est parmi les espèces chimiques présentant un haut potentiel d'oxydation, il se compose d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Les radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que

les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [5].

Le couple redox  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$  est classé juste derrière l'ion fluorure F (3.06 eV) en termes de potentiel d'oxydation. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec [17], son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de  $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 188 nm [18] en solution aqueuse, en présence d'un composé organique M ayant pour constante cinétique de réaction égale à  $10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est de 6,9s. Sur la (Figure 1.2) suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres  $\text{OH}^\bullet$ . Ils sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux.

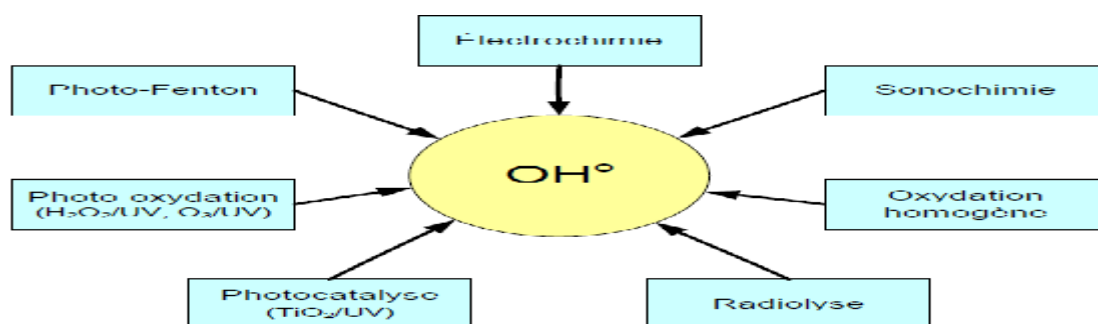


Figure 1.2: Caractéristiques du radical  $\text{OH}^\bullet$ , [19]

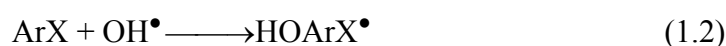
### 1.6.2.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation de radicaux organiques  $\text{R}^\bullet$ . Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en  $\text{CO}_2$  [1]. Ils réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois mécanismes différents. Les équations (1.1), (2.2) et (3.3) décrivent l'abstraction, d'addition et de transfert, le RH est polluants dissous :

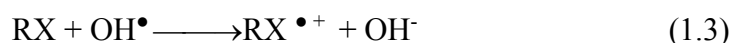
- Par abstraction d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



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



-Par transfert d'électrons (oxydoréduction):



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondant. Atkinson et al. [20] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituant joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que  $CCl_4$  et  $C_2Cl_6$  ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre  $10^6$ - $10^9$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, [21].

### **1.6.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATIONS AVANCEES.**

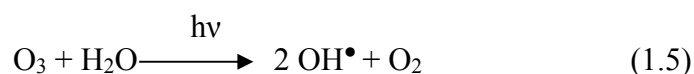
Les POAs ont des similitudes remarquables qui se traduisent par la participation des radicaux d'hydroxyles dans la plupart des mécanismes de réactions. Ces radicaux sont extrêmement instables en raison de leur réactivité élevée. La concentration du radical ( $OH^{\bullet}$ ), même à l'état d'équilibre est entre  $10^{-10}$  et  $10^{-12}$  M. Compte tenu que le radical d'hydroxyle est une espèce instable et réactive, il doit être produit de façon continue par des réactions chimiques ou photochimiques.

Les principaux processus pour l'obtention de ces radicaux sont décrits ci-dessous [22] :

a)- Procédé de peroxonation  $O_3/H_2O_2$  : En ce système, les radicaux hydroxyles sont produits par une interaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. La réaction globale est :



b)- Photolyse de l'ozone UV/ $O_3$  : L'énergie générée par rayonnement UV agit avec  $O_3$ , la réaction globale est :

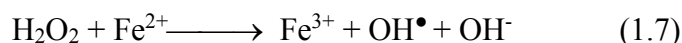


c)- Procédé UV/ $H_2O_2$  : Le rayonnement doté d'une longueur d'onde inférieure à 400 nm est susceptible de décomposer les molécules  $H_2O_2$ , selon la réaction :



d)- Procédé O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C'est une méthode très puissante qui permet la minéralisation rapide et complète des polluants. C'est pour cette raison qu'elle est considérée comme étant le traitement le plus efficace pour les effluents les plus pollués.

e)- Procédé FENTON : Ce système consiste à produire les radicaux hydroxyles par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer (II). La réaction globale pour la production des (OH<sup>•</sup>) à pH acide est :



#### f)-Photo catalyse

L'interaction entre un semi-conducteur et le rayonnement UV produit des paires de trou-électron sur la surface du semi-conducteur. Les porteurs des charges réagissent avec les composés organiques. Il ya deux types de photocatalyse, homogène et hétérogène. Les semi-conducteurs les plus souvent utilisé dans la photo-catalyse sont le TiO<sub>2</sub> et ZnO.

### 1.7. CONCLUSION

Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels.

Les traitements physico-chimiques traditionnels (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) Sont couramment utilisés pour la dépollution des effluents industriels, bien qu'elles soient rapides, ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase [2]. D'où la nécessité de développer d'autre procédés de traitement, Pour cette raison on fait appel aux procédés d'oxydations avancées (POA) qui conduisent à la minéralisation totale des contaminants toxiques. Ce procédé répond à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Compte tenu, de plusieurs données bibliographiques qui confirment que le procédé photocatalyse hétérogène présente un procédé complexe qui consiste à éclairer un semi-conducteur par un rayonnement lumineux. Ce procédé sera étudié dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 2

### LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

Ce chapitre va nous permettre de connaître la photocatalyse, ainsi que les semi-conducteurs à caractère photo catalytiques, l'oxyde de zinc et on va terminer par leur dopage avec le sulfure de cadmium.

#### **2.1. INTRODUCTION**

La photocatalyse est un phénomène dans lequel une substance, appelée photocatalyseur modifie la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière. Lors de cette réaction, le catalyseur n'est ni consommé, ni altéré. Le mot photocatalyse est composé de deux mots "photo " et " catalyse "; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo induite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo sensibilisateurs.

#### **2.2. LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE**

La photocatalyse hétérogène a émergé depuis quelques années sans que son application industrielle soit très importante [23] mais ces dix dernières années, la photocatalyse à bénéficie des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche qui lui ont permis de se développer à l'échelle industrielle avec des applications de plus en plus nombreuses. Elle apparaît comme l'une des plus simples méthodes POA, très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ . Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques, y compris les colorants [24]. Dans les réactions de photocatalyse hétérogène, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo-catalyseurs » [2].



En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur supporté par un solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits, [25]. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface, [26].

### **2.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène**

La Photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui consiste à éclairer un semi-conducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Cette configuration entraîne une réaction physico-chimique qui détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [27].

Les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et le non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les photo-catalyseurs les plus étudiés sont TiO<sub>2</sub>, ZnO et CdS. Les ZnO pourraient être des photo-catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-oxydation. Cette réaction affaiblit l'activité photocatalytique.

Les réactions photo-catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [28] ;

- 1) transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- 2) adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- 3) réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- 4) désorption des produits. ;
- 5) éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

### **2.2.2. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène**

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

### **2.2.3. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène**

❖ La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [29] :

- Minéralisation totale possible: formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.

❖ Les inconvénients les plus importants sont [20] :

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

### **2.2.4. Application de la photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse Hétérogène est arrivée à maturité. Elle se révèle à la fois comme science catalytique et comme domaine d'applications très varié on peut citer [30] :

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

## **2.3. LES SEMI-CONDUCTEURS**

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électriques sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon) [31].

### **2.3.1. Dopage de semi-conducteurs**

#### **2.3.1.1. Dopage de type n**

Les semi-conducteurs de type n possèdent des niveaux additionnels entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces niveaux additionnels sont occupés à basse température s'il y'a

une excitation énergétique convenable, alors leurs électrons peuvent passer dans la bande de conduction vide.

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

#### **2.3.1.2. Dopage de type p**

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

### **2.4. SEMI CONDUCTEUR ZNO**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications Technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière. Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [32].

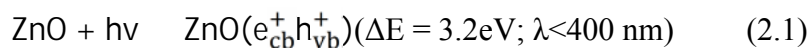
#### **2.4.1. Principe de photocatalyse hétérogène ZnO/ UV**

D'après plusieurs études, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse. Le ZnO a fait l'objet d'intérêt dès les années 70. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, tel que, un large bande de gap, non toxique et son faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source [33].

#### **- Génération de pair électron trou**

La réaction photocatalytique est initiée lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (gap). Cette excitation photonique implique une transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction ce qui induit la promotion d'une paires électron/trou ( $e^-/ h^+$ ), ou lacune

électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des  $e^-$  de la bande de conduction par un accepteur adéquat via un transfert inter-facial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur absorbé.

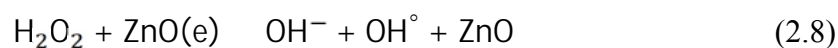
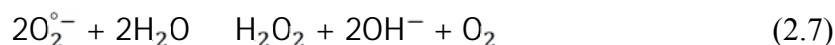


### **- Réduction d'un accepteur d'électron**

Les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons, en générale l'oxygène moléculaire de l'air présent en large excès par rapport aux produits oxydables jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde  $O_2^{\circ-}$  ainsi que son acide conjugué  $OH_2^{\circ}$  (radical hydro-peroxyde) [27] :

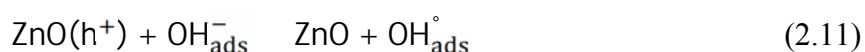
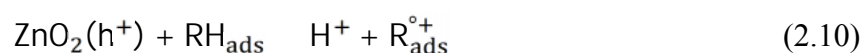
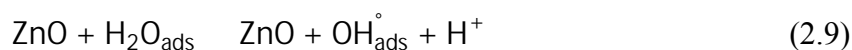


L'ion superoxyde  $O_2^{\circ-}$  peut réagir avec  $H_2O$  pour donner  $OH^{\circ}$ ,  $OH^-$  et  $O_2$  comme il est montré par les réactions suivantes :



### **- Oxydation d'un donneur d'électron**

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



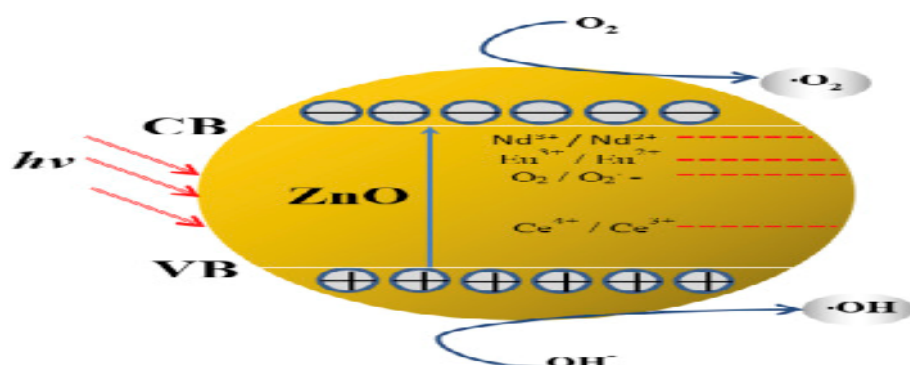


Figure 2.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène zno.

## 2.4.2. Les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur ZnO

### 2.4.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO

Le ZnO est un matériau existant à l'état naturel, connu sous le nom de zincite. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables. Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc. Il est connu sous trois formes cristallographiques ; deux structures cubiques (type zincblende, et type rocksalt), et une structure hexagonale (Wurtzite) [32].

#### La phase wurtzite du ZnO

La structure hexagonale (wurtzite) est la forme la plus stable thermodynamiquement. Elle est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure 2.2). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b. Les coordonnées du premier atome de la base sont (0;0;0), et celles du deuxième atome sont ( $2/3$  ;  $1/3$  ;  $1/2$ ). Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent —tous les  $1/2$  c // . La structure Wurtzite contient deux atomes de zinc par maille [32].

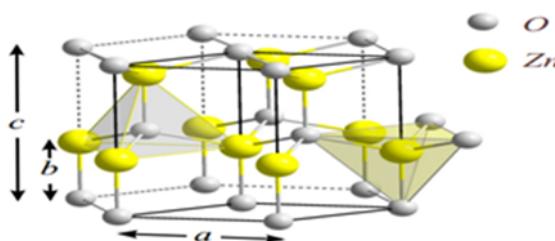


Figure 2.2 : Structure Wurtzite du ZnO

#### **2.4.2.2. Propriétés électroniques**

En général le ZnO est un semi-conducteur de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [34]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à gap direct. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnO peut être placé dans la gamme 3.2 à 3.3 eV.

#### **2.4.2.3. Propriétés optiques**

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proches infrarouges du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.3$  eV), son l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385$  nm ( $E_g = 3.3$  eV) [35].

### **2.5. SEMI-CONDUCTEURS DOPES (HETEROJONCTION)**

Le dopage 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 dopage, 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 dopage 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) [36].

## **2.5.1. ZnO dopé avec sulfure de cadmium CdS**

### **2.5.1.1. Le semi-conducteur CdS.**

Le semi-conducteur sulfure de cadmium est utilisé dans les cellules solaires, les photo-détecteurs, le laser, les diodes émettant de la lumière, etc. son activité photocatalytique a été améliorée par différentes méthodes.

### **2.5.1.2. 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 [38,39]

### **2.5.1.3. Structure cristalline de CdS**

Le sulfure de cadmium est un semiconducteur qui se cristallise sous forme d'une structure cubique ou hexagonale. La structure cubique à face centrées (CFC) dont la maille primitive contient quatre cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et quatre anions ( $\text{S}^{2-}$ ). Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par 4 atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets [40].

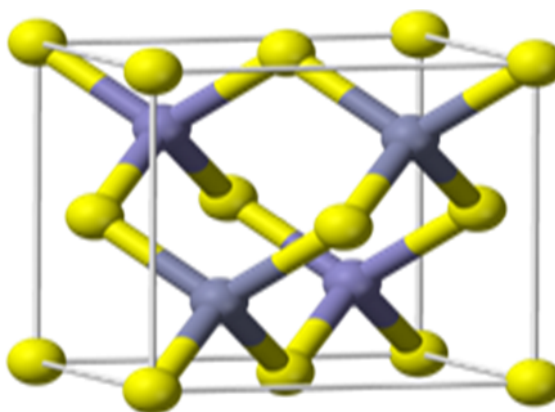


Figure 2.3 : Structure cubique du CdS.

### 2.5.2. Principe de dopage

Parmi les différents nanostructures de semi-conducteurs couplées, dans la poursuite de la dégradation photocatalytique nanocomposites à base de ZnO acquis une importance extrême pour ses différents avantages comme la bande interdite (3,37 eV), facilité de cristallisation, croissance anisotrope, non toxicité, énergie de liaison d'excitation supérieure à 60 meV. Cependant, en raison de sa large bande énergie gap, sa photoréponse est largement limitée à l'ultraviolet qui représente seulement 4% du spectre solaire total. Couplé les semi-conducteurs fournissent l'occasion de sensibiliser un large semi-conducteur à bande interdite ZnO, par un semi-conducteur à bande interdite faible qu'il est le CdS de bande interdite (2,42 eV) (Figure 2.4), ayant des coefficients d'absorption et structure de réseau similaire à ZnO, est un du sensibilisateur le plus approprié pour ZnO [41].

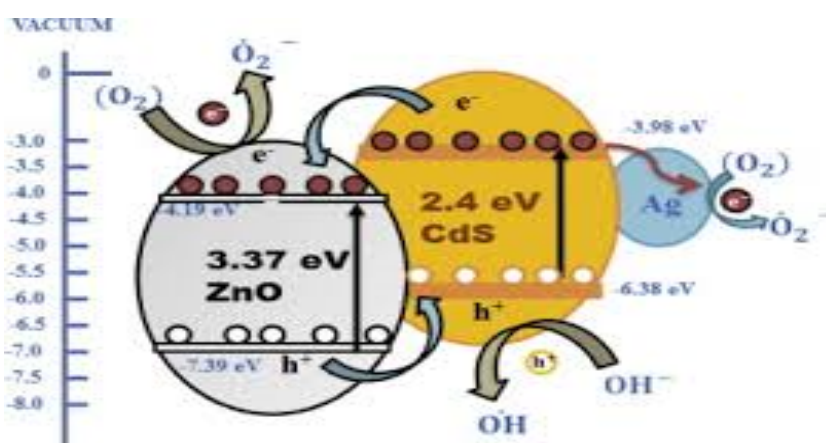


Figure 2.4 : principe de dopage de l'oxyde de zinc par le sulfure de cadmium.

## 2.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons montré que le procédé photocatalyse hétérogène présente un procédé complexe qui consiste à éclairer un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, en présence d'oxyde de zinc. Aussi nous avons exposé ses différentes propriétés. C'est un semi-conducteur piézoélectrique, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60 MeV et un large gap (3,3 eV). Ce qui fait de lui un matériau très utilisé dans différents domaines. En terminera par leur dopage avec CdS à bande interdite 2,4 eV. Le principe de la photo-dégradation du colorant dans la lumière visible en présence de ZnO/CdS est plus avancée on comparaison avec le ZnO non dopé.



## CHAPITRE 3

### MATIERES ET METHODES EXPERIMENTAUX

Ce chapitre englobe les méthodes de la synthèse et de la caractérisation de photocatalyseur nanocomposite à base d'oxyde de Zinc et Sulfure de Cadmium, et leur application dans la dégradation photocatalyse du colorant Rhodamine 6G.

#### **3.1. PRODUITS ET APPAREILLAGES UTILISENT**

##### **3.1.1. Produits chimiques utilises**

Les produits utilisés durant cette étude sont regroupés dans le Tableau 3.1 ;

**Tableau 3.1 : Les produits et réactifs chimiques utilisés durant cette étude.**

<b>Produits</b>	<b>Formules chimiques</b>	<b>Pureté</b>	<b>Origine</b>
Chlorure de sodium	NaCl	99%	Panreac
Acide chlorhydrique	HCl	37,5%	Cheminova
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	99,9%	Ampere
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Cheminova
Chlorure de cadmium	CdCl <sub>2</sub>	99,99%	Sigma
Sulfure de sodium	Na <sub>2</sub> S	99%	Panreac
Nitrate de Zinc	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	99%	Fluka
Rhodamine 6G	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	/	Sigma
Ethanol à 96%	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	96,0%	Biochem

##### **3.1.2. Appareillages**

Les équipements et appareillage utilisés sont :

- Centrifugeuse (Eppendorf 5804).
- pH-mètre (HANA HI 2210).
- Bain ultrasons X-tra 30 H.
- Etuve (MEMMERT).
- Photo-réacteur.
- Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU UV-1800).

- Diffractomètre aux rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).
- Spectrophotométrie infrarouge (SHIMADZU FTIR-8900).
- Four de calcination.

### **3.2. SYNTHÈSE DE PHOTOCATALYSEUR**

Après des recherches bibliographiques qui nous ont permis de connaître différentes méthodes de synthèse des photocatalyseurs ZnO/CdS, on a procédé à l'utilisation de la méthode précipitation. Le principe de cette méthode d'élaboration repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par le vieillissement en fonction de temps. D'après les données de la littérature, la synthèse d'oxyde de zinc et le sulfure de cadmium à l'échelle nanométrique, par la réaction de précipitation, peut être considérée comme une succession de plusieurs étapes.

#### **3.2.1. Synthèse des nanoparticules de ZnO**

Pour produit du ZnO nanocomposite, on doit dissoudre de 1,48 g de nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) dans 15 ml d'eau distillée (solution A), dans une autre solution en dissolution de 0,4 g de NaOH dans 10 ml d'eau distillée (solution B).

La solution A et la solution B ont été ajoutées goutte à goutte dans la solution qui contient 25 ml d'eau distillée. Sous agitation constante pendant 30 min pour la formation de cristal ZnO. Après la fin de la réaction, le précipité résultant a été centrifugé et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH devienne pH de la solution puis séché dans un étuve à 100 °C pendant 2 h pour produire du nanocomposite ZnO, la poudre obtenue a été calciné dans un four à 400 °C pendant 1 h.

Ce procédé est schématisé dans la figure 3.2 ;

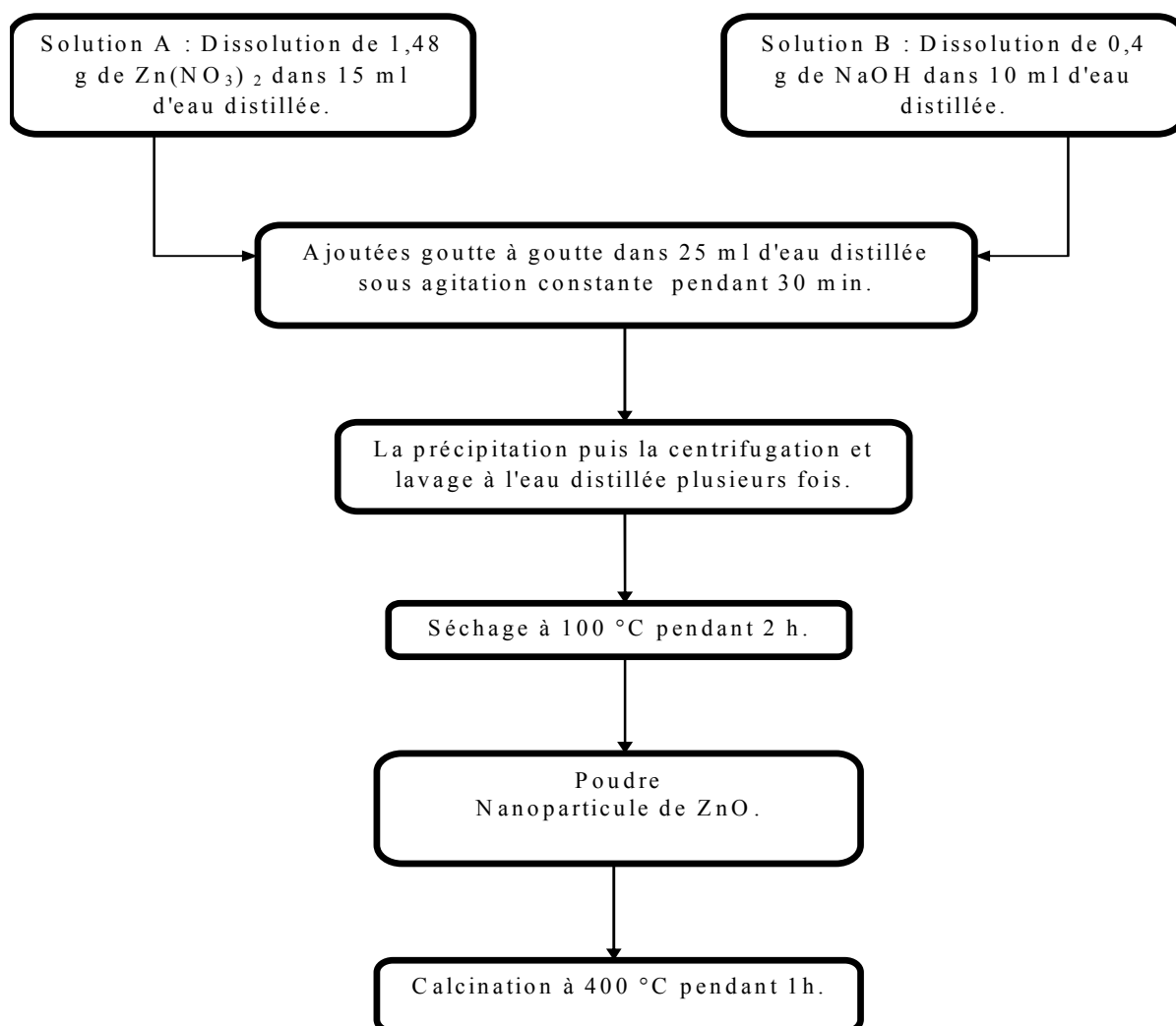
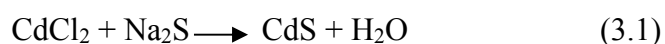


Figure 3.1: Description schématique de la synthèse du nanocomposite ZnO .

### 3.2.2. Synthèse des nanoparticules de CdS

On a la réaction suivant :



A partir de cette réaction ;

En mètre dans une fiole 1.8331 g de CdCl<sub>2</sub> et 0.78 g de Na<sub>2</sub>S, ces précurseurs ont été dissous dans de 10 ml l'eau distillée sous agitation constante de 20 min. Ensuite, la

solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  a été ajoutée goutte à goutte dans la solution de  $\text{CdCl}_2$  la solution sous agitation constante. L'ensemble du système a été maintenu dans un bain de glace. Le précipité a été centrifugé et lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH devienne pH de l'eau distillé.

La solution finale d'eau d'où le précipité a été pris a également été testée avec une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  pour éliminer la présence de  $\text{NaCl}$  dans le produit. Enfin, la poudre obtenue a été séchée à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h dans une étuve pour obtenir des nanoparticules de  $\text{CdS}$  qui seront utilisées comme pour la prochaine partie de synthèse.

Ce procédé est schématisé dans la figure 3.3 ;

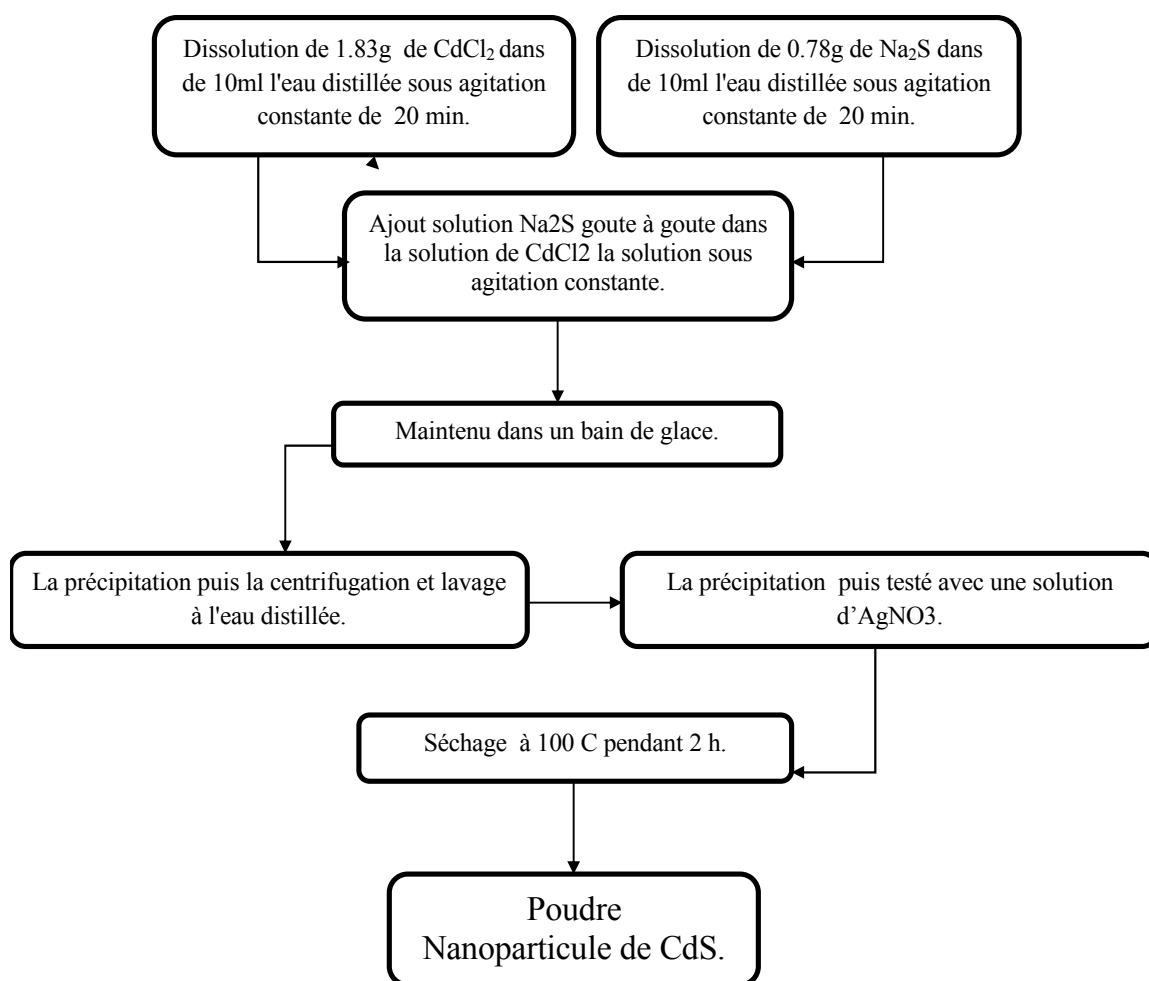


Figure 3.4 : Description schématique de la synthèse du nanocomposite  $\text{CdS}$ .

### 3.2.3. Synthèse des nanoparticules ZnO/CdS

Pour produire du nanocomposites ZnO/CdS, des nanoparticules de 0,03 g de CdS ont été bien dispersées (soniqué pendant 30 min dans un bain à ultrason) dans 25 ml d'eau distillée (solution A). Séparément, un solution de nitrate (solution B) en prenant 1,48 g de  $Zn(NO_3)_2$  dans 15 ml d'eau distillée et une solution de NaOH (solution C) en prenant 0,4 g de NaOH dans 10 ml d'eau distillée ont également été préparés.

Puis la solution B et la solution C ont été ajoutées goutte à goutte dans la solution A sous agitation constant pendant 30 min pour la formation de cristal ZnO sur les sites de nucléation du nanocomposite CdS. Après la fin de la réaction, le précipité résultant a été centrifugé et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH devienne 7 puis séché dans un étuve à 100 °C pendant 2 h pour produire du nanocomposite ZnO/CdS la poudre obtenue a été calciné dans un four à 400 °C pendant 1 h.

Ce procédé est schématisé dans la figure 3.5 ;

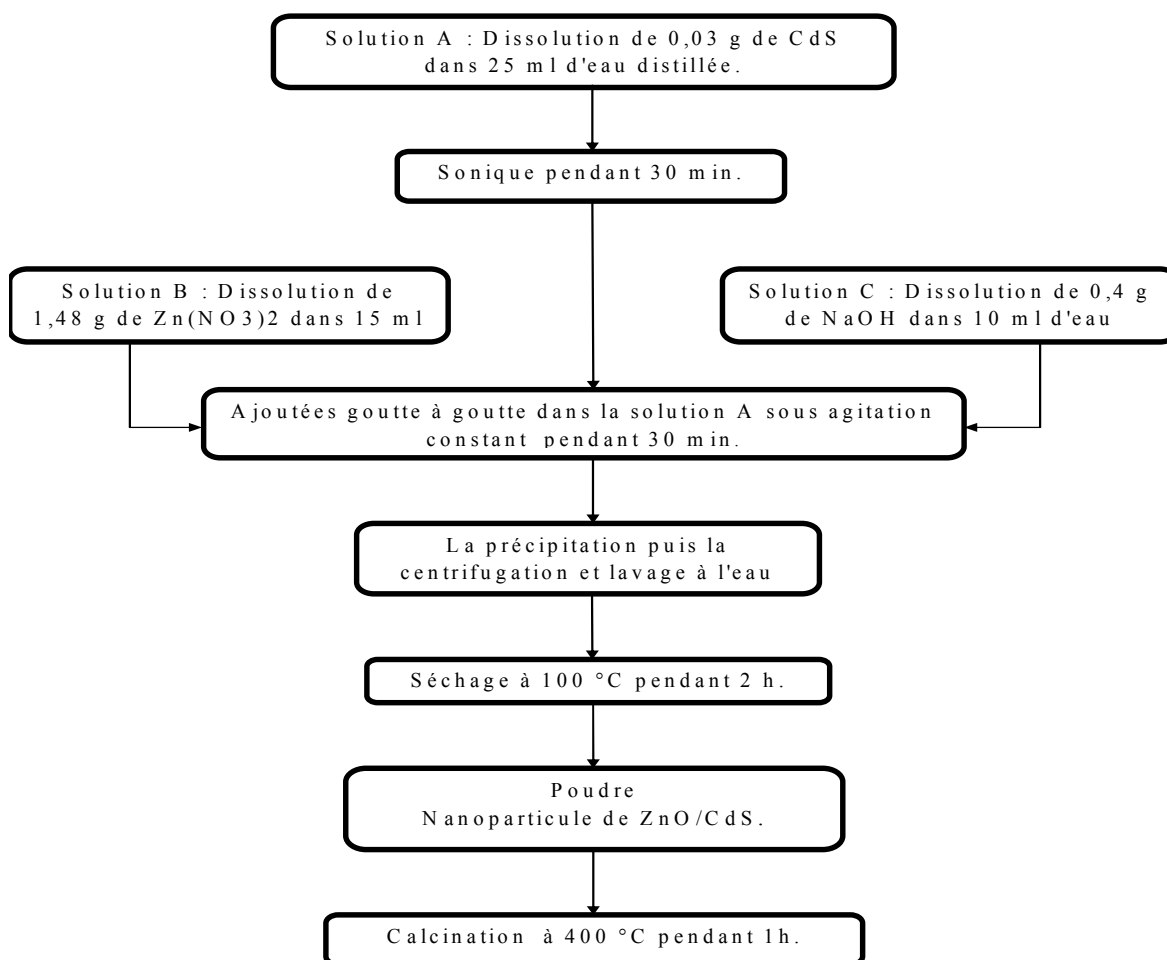


Figure 3.3: Description schématique de la synthèse du nanocomposite ZnO/CdS.

### **3.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PHOTOCATALYSEURS**

#### **3.3.1. 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 :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Où

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

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

$d_{hkl}$ : Distance inter planaire entre les plans réticulaires la famille (hkl).

$\theta$ : Angle de diffraction (°).

Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline. Ces diffractogrammes sont répertoriés dans des bases de données comme celle de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), l'American Mineralogist Crystal Structure Data base (AMCSD) ou encore la Crystal Open Data base (COD) [42].

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

## **Appareillage**

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de chimico-physique moléculaire et macromoléculaire.

On a utilisé comme appareil de caractérisation La D2 PHASER offre une vitesse qualité des données et la collecte qui, jusqu'à récemment, on croyait impossible avec un système XRD bête. En raison de sa taille compacte, son faible poids, et la conception de facilité d'utilisation, le système est commodément mobile, sans la nécessité d'une infrastructure complexe, grandes, bancs de travail à forte charge ou l'installation du fournisseur et de l'alignement. Une prise de courant standard et quelques minutes sont tout ce qui est nécessaire pour prendre leur système d'emballage entièrement aux résultats exceptionnels.

Le diffractomètre est un modèle Philips, du type « X ' PERT PRO MPD », équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayon x, à anticathode en cuivre et d'un filtre en nickel, utilisant une radiation  $K\alpha$  du cuivre (1,5405 Å). Le détecteur est de type à gaz xénon.

- Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre 2 et 70°.
- Les échantillons sont bien étalés, de manière à avoir une surface parfaitement plane, sur des porte-échantillons d'une surface de 200 mm<sup>2</sup>, puis ils seront exposés à des rayons X.

## **Préparation des échantillons**

La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule d'épaisseur uniforme collée à la lame. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 g du produit solide.

### **3.3.2. Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)**

Cette méthode très fine permet d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, d'autres éléments comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons du squelette. Ces points sont d'autant plus intéressants qu'ils échappent complètement à une étude par diffraction des rayons X. C'est pourquoi la spectroscopie

infrarouge est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

En ce qui concerne les produits adsorbés dans l'espace inter foliaire, la spectroscopie infrarouge semble beaucoup mieux adaptée à l'étude de leur comportement physico-chimique que la diffraction des rayons X.

### **Appareillage**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Préparation des échantillons**

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

## **3.4. EVALUATION DE PHOTOCATALYTIQUE**

L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein du département de génie des procédés (laboratoire de génie chimie (LGC) à l'université de Blida 1, les tests ont consisté à la décoloration/dégradation des composés organiques dans un milieu liquide.

### **3.4.1. Domaines d'irradiation UV-365**

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

### **3.4.2. Description du photoréacteur**

Mise en œuvre des les réactions de photodégradation ont été réalisées dans photoréacteur schématisé à dessous, il est constitué de 3 parties ;



Où :

- 1- une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression, de marque Philips HPK de puissance 125 W, l'énergie théorique de la lampe est de  $47 \text{ Wm}^{-2}$ ). A l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.
- 2- une cellule cylindrique située au-dessus de la boîte d'acier, dotée de paroi en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases inférieures et supérieures de celle-ci sont des filtres en quartz et en verre respectivement. Le rôle du filtre en quartz est d'éliminer les irradianations dont la longueur d'ondes dépasse les 340 nm. Ceci permet d'obtenir des conditions similaires à celles apportées par un rayonnement solaire. Et à l'intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.
- 3- le photo-réacteur de forme cylindrique conçu en pyrex d'une capacité de 100 ml et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre, on le place verticalement à une distance de 3 cm de la boîte d'acier.

Une agitation magnétique est assurée au sein du photo-réacteur pour avoir une bonne suspension du photo-catalyseur et une uniformité de mélange réactionnel, et d'augmenter la surface de contact entre le photo-catalyseur et la solution, d'autre part. L'agitation de la solution est assurée par un barreau magnétique à l'aide d'un agitateur placé latéralement à côté du réacteur.

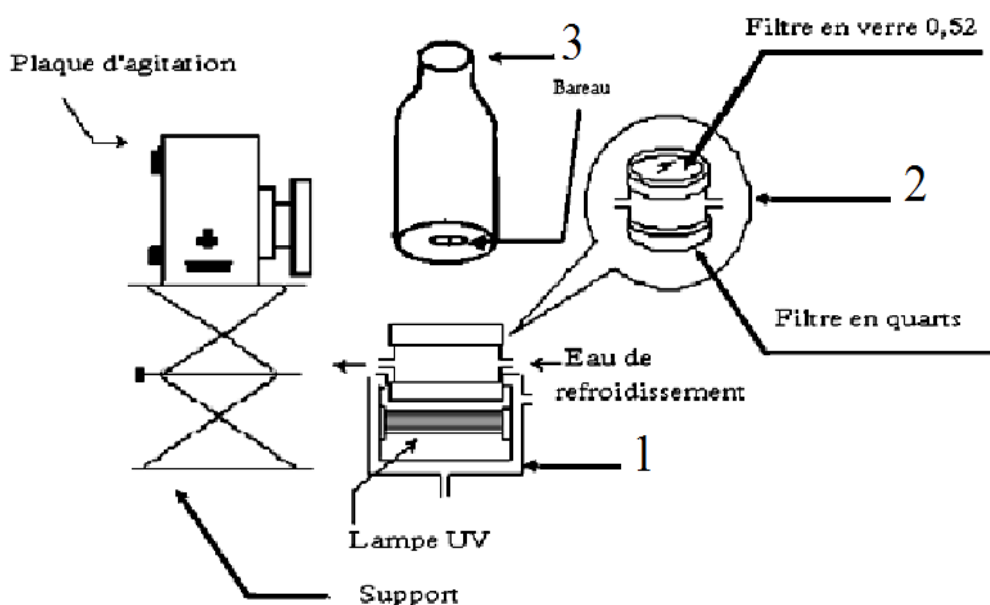


Figure 3.4 : Schéma descriptif de la photo réacteur.

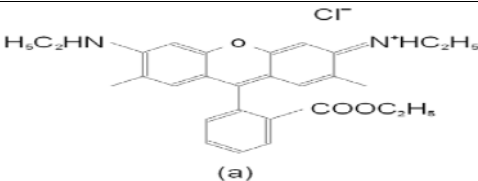
### 3.4.3. Polluant modèle

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

C'est une molécule colorée qui présente une fluorescence permettant sa détection même à de très faibles concentrations. Elle fait partie de la famille des colorants xanthiniques, les plus couramment utilisés comme traceurs fluorescents en hydrologie depuis des années, pour déterminer les vitesses d'écoulement de l'eau dans le milieu superficiel ou souterrain. Elle a été largement utilisée dans l'industrie du textile, comme teinture de la soie, la laine, coton, et aussi pour teindre le papier, cuir ainsi que le plastique [43]. Elle a également été utilisée dans le domaine des recherches médicales et comme insecticide [43].

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

**Tableau 3.2 : Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine R6G.**

<b>Rhodamine 6G</b>	
<b>Marque</b>	Sigma
<b>Formule brute</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Nom</b>	Ester méthylique de la rhodamine
<b>Synonymes</b>	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I.  Rouge81deColorant, C.I.Rouge169 de Colorant, C.I.45160 et Jaune de base de Rhodamine.
<b>Apparence</b>	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
<b>Masse molaire (gmol<sup>-1</sup>)</b>	479,02
<b>Solubilité</b>	20gL <sup>-1</sup> dans l'eau à 25 °C
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	526
<b>Structure chimique</b>	 <p>(a)</p>

### **3.5. Méthodes d'analyse**

#### **3.5.1. Spectrophotomètre UV-visible**

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

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

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

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

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

#### **La loi d'absorption de la lumière (loi de BEER-LAMBERT)**

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-kIC} \quad (3.3)$$

\*  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente.

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

Cette équation peut se réécrire :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = KIC = IC \quad (3.4)$$

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

\*  $I/I_0 = T$  est la transmission.

\*  $k$  est une constante caractéristique de l'échantillon.

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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C = -\log T \quad (3.5)$$

\*  $A$  est l'absorption pour une longueur d'onde,

$\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ;  $c$ 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité, en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

\*  $l$  est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm).

\*  $C$  est la concentration molaire du R6G.

### **Appareillage**

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

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

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

### **3.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage**

Par un spectre UV de colorant Rhodamine 6G de concentration  $10 \text{ mgL}^{-1}$  dans le domaine de 200 à 800 nm, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption de ce colorant, qui est 526 nm. A l'aide d'une série de solutions à différentes concentrations connues (2, 4, 6, 8, et 10 ppm), nous avons tracé la courbe d'étalonnage correspondante à ces solutions. Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe ( $Abs = f(C)$ ).

### **3.5.3 Mise en œuvre des réactions photocatalytiques**

#### **3.5.3.1. Test de photolyse sur la Rhodamine 6G**

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à un essai de photolyse, en mettant 50 ml de la solution mère (Rhodamine 6G) à concentration de 10 mgL<sup>-1</sup> sous les radiations ultraviolettes en absence de catalyseur sous agitation magnétique. Ensuite, des échantillons de 3 ml sont prélevés à la seringue à 0, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min. Afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse sur ce colorant, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV- Vis à la longueur d'onde appropriée.

#### **3.5.3.2. Test d'adsorption sur la Rhodamine 6G**

Un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Rhodamine 6G) de concentration (10 mgL<sup>-1</sup>) à la température ambiante a été mise dans le réacteur enveloppé par le papier aluminium avec une quantité de 50 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration de 1 gL<sup>-1</sup> (quantité nécessaire pour absorber tous les photons), et en absence de l'irradiation UV-Vis. A l'instant  $t = 0$ , débute la cinétique d'adsorption. Ensuite, des échantillons de 4 ml sont prélevés à la seringue à 30, 45, 60, 90, 120, 150 et 180 minutes.

Les échantillons contenant de la poudre des catalyseurs sont centrifugés à 5000 tr/min pendant 10 min pour séparer le catalyseur de la solution. Puis on mesure par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration. Le temps d'adsorption correspondant à  $t=0$  minute et la concentration après équilibre adsorption  $C_1$  correspond à  $C_0$  pour démarrer la photocatalyse.

#### **Etude Cinétique d'adsorption de colorant sur les catalyseurs**

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 ZnO/CdS. 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.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation et l'effet d'adsorption sur les colorants se fait en suivant la variation de la concentration de la solution colorée en fonction du temps. Pour cela on effectue des prélèvements à 30 min d'intervalle, jusqu'à atteindre l'équilibre adsorption / désorption. Le temps d'adsorption correspondant à  $t=0$  minute et la concentration après équilibre adsorption  $C_1$  correspond à  $C_0$  pour démarrer la photocatalyse.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. La concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le rapport ZnO/CdS. Après 30 minutes d'adsorption, le temps d'adsorption correspondant à  $t=0$  minute (C'est l'instant  $t=0$  de la cinétique de dégradation photocatalytique) et la concentration après équilibre adsorption  $C_1$  correspond à  $C_0$  pour démarrer la photocatalyse. La lampe est allumée et le chronomètre est déclenché.

### **3.5.3.3. Test de photocatalyse sur la Rhodamine 6G**

Après équilibre adsorption / désorption la variation de la concentration en solution du colorant à dégrader sous agitation magnétique et suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Des échantillons de 4 ml sont prélevés à la seringue à 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min. Ces prélèvements contenant de la poudre des catalyseurs sont centrifugés. Ces échantillons sont centrifugés à 5000 tr/min pendant 10 min afin d'éliminer le catalyseur. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

### **3.5.3.4 Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique**

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

### **3.6. Effet des paramètres opérationnels**

#### **3.6.1. Effet du pourcentage de dopage**

Pour trouver le meilleur dopage, une série d'expériences nous avons synthésés et testés par la dégradation photocatalytiques en différents pourcentages de dopage (1%, 3%, 6% et 10%).

D'après les tests et à l'idée de comparaison, nous avons constaté que le il ya un dopage de certain pourcentage était celle qui nous a donné la meilleure dégradation par rapport aux autres pourcentages.

Les expériences de dégradation est faite comme décrit dans les paragraphes [(3.5.3.2), (3.5.3.2) et (3.5.3.2)].

#### **3.6.2. Effet du pH**

On fait réagir 50 ml de la solution de rhodamine 6G de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  avec une concentration de  $1 \text{ gL}^{-1}$  en catalyseur en variant le pH (pH=3, pH neutre et pH=9). Ce dernier a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) préparé à  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ .

Les expériences de dégradation est faite comme décrit dans les paragraphes [(3.5.3.2), (3.5.3.2) et (3.5.3.2)].

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les valeurs issues des tests photocatalytiques.

#### 4.1. ÉTUDE DE LA PHOTO DEGRADATION DE RHODAMINE 6G

##### 4.1.1. Spectre d'absorption du colorant

La figure (4.1) représente le balayage d'une solution aqueuse du colorant rhodamine 6G à une concentration de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  par un spectromètre UV-Visible.

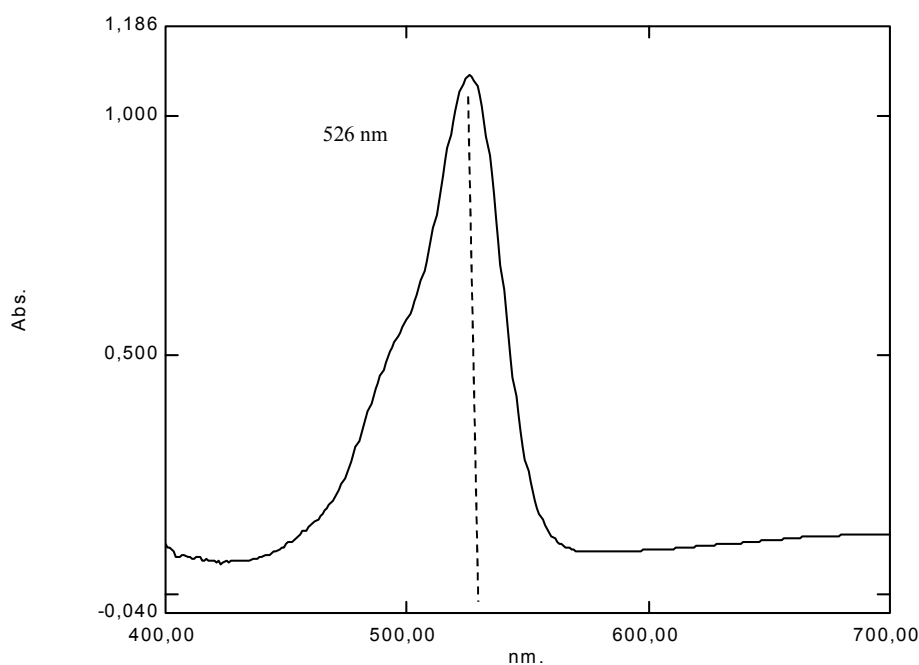


Figure 4.1 : Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 6G.

Ce qui nous a permis de fixer sa longueur d'onde maximale d'absorption à 526 nm pour toutes les analyses par de spectromètre UV-Visible qui sont faites pour l'étude de la photodégradation.



### **4.1.2. Courbe d'étalonnage du colorant rhodamine 6G**

Afin de trouver la relation entre la concentration de la solution de colorant rhodamine 6G et l'intensité de l'absorbance on prépare plusieurs solution à différentes concentrations connue pour tracer la courbe d'étalonnage de la rhodamine 6G avec une longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$  et un pH de solution 6,84. (Abs = f(C)) représentée par la figure (4.2).

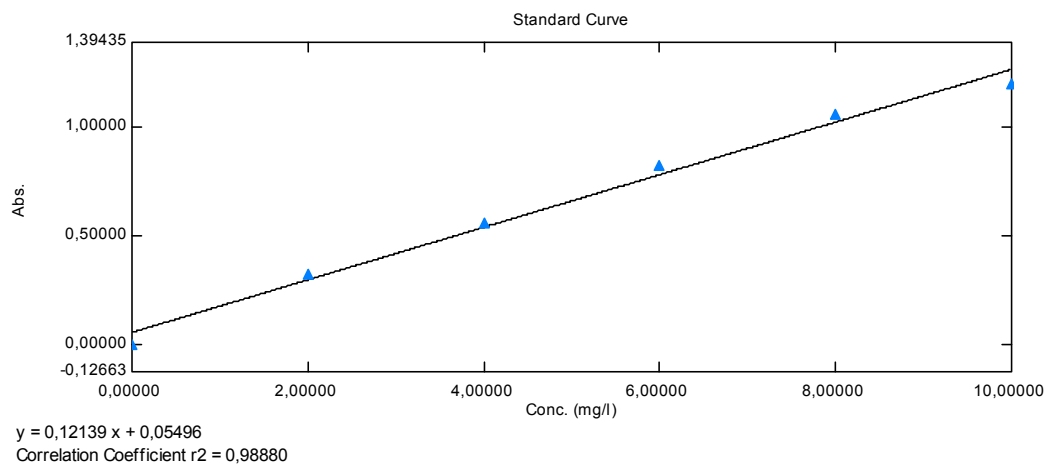


Figure 4.2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH neutre.

## **4.2. Les résultats de caractérisation**

### **4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de caractériser les différentes structures cristallines des catalyseurs, en plus d'évaluer la pureté des phases à base de CdS, ZnO et ZnO/CdS nanocomposites (calciné et non calciné).

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction ; chaque pic correspondant à une famille des plans réticulaires d'indice (hkl) selon les conditions de diffraction de Bragg. L'identification du matériau a été réalisée par comparaison avec des bases des données existant sous forme des fichiers JCPDS.

#### **4.2.1.1. Analyse DRX de CdS pure**

La structure cristalline de produit a été caractérisée par DRX. Les diffractogrammes du DRX d'échantillons CdS sont représentés sur la figure (4.3). Cette figure met en évidence la présence des pics caractéristiques de sulfure de cadmium. Les pics aigus et intenses indiquent que les échantillons sont très cristallins et les nanoparticules CdS ont une structure cristalline. Ces pics qui sont à  $27,11^\circ$ ,  $44,02^\circ$  et  $50,54^\circ$  sont indicatifs des à (111),

(220) et (311) respectivement, plans cristallins indexés et attribués à la présence du CdS cristallisant dans la phase cubique selon la référence (JCPDS # 665-5714) [41].

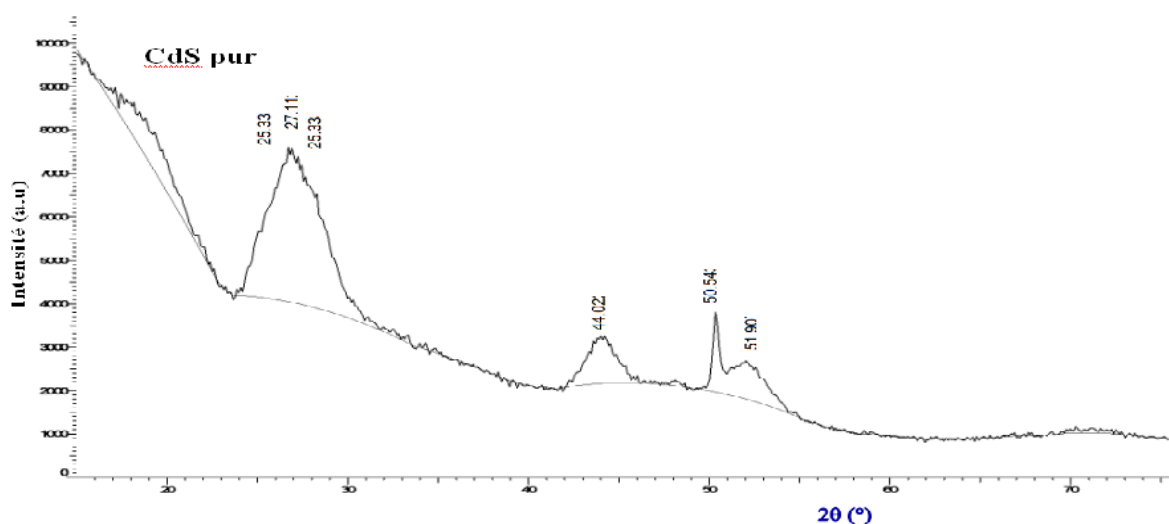


Figure 4.3: Spectre de diffraction X de nanocomposite de CdS.

#### **4.2.1.2. Analyse DRX de ZnO pure**

La structure cristalline de produit a été caractérisée par DRX. Les diffractogrammes du DRX d'échantillon ZnO calciné et non calciné sont représentés sur la figure 4.19. Cette figure met en évidence la présence des pics caractéristiques d'oxyde de zinc. Les pics aigus et intenses indiquent que les échantillons sont très cristallins et les nanoparticules ZnO ont une structure cristalline. Ces pics qui sont  $31,80^\circ$  ;  $34,44^\circ$  ;  $36,23^\circ$  et  $47,51^\circ$  correspondent à (100), (002), (101) et (102) respectivement, ces dernières correspondent à des plans indiquent la formation d'une phase de structure wurtzite de ZnO pure selon la référence (JCPDS # 665-5714) [41].

En plus cette figure montre que le pic  $36,23^\circ$  qui correspond au plan (101) est dominant, et son intensité est supérieure à celle des autres pics.

Il est aussi évident que la calcination à une température à  $400^\circ\text{C}$  ou plus a un effet positif sur la structure du ZnO où les pics deviennent plus intenses après la calcination.

Les tailles cristallines qui ont été calculées pour le pic le plus intense ( $2\theta = 36,23^\circ$ ), les résultats montrent que la taille de ces cristaux a légèrement diminué de 23 nm au 20 nm après la calcination.

En utilisant l'équation de Scherrer comme indiqué ci-dessous; [44]

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (4.1)$$

Où :

D: la taille des cristallites (nm) ;

$\beta$ : la largeur totale de la ligne de direction à la moitié de l'intensité maximale (101) mesurée en radians ;

$\lambda$ : la longueur d'onde de rayons X de Cu  $K\alpha = 0,154$  nm ;

$\theta$ : l'angle de Bragg.

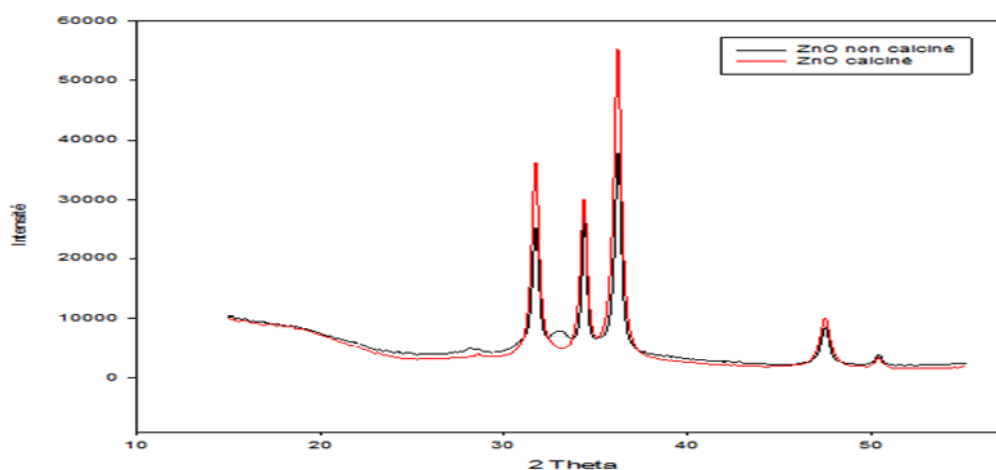


Figure 4.4: Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO.

#### **4.2.1.3. Analyse DRX de ZnO/CdS**

Les diffractogrammes du DRX d'échantillon ZnO/CdS non calciné et calciné sont représentés sur la figure 4.5. L'analyse par diffraction des rayons X d'oxyde de zinc dopé par le sulfure de cadmium sans calcination révèle que ce dernier possède les mêmes pics que le ZnO pur non calciné.

La calcination met en évidence la présence des pics caractéristiques d'oxyde de zinc et de sulfure de cadmium. Les pics aigus et intenses indiquent que les échantillons sont très cristallins et les nanoparticules ZnO ont une structure cristalline. Ces pics qui sont  $31,80^\circ$  ;  $34,44^\circ$  ;  $36,23^\circ$  et  $47,51^\circ$  correspondent à (100), (002), (101) et (102) respectivement, ces dernières correspondent des plans indiquent la formation d'une phase de structure wurtzite de ZnO pure [41].

La calcination met en évidence la présence des pics caractéristiques de sulfure de cadmium. On remarque la présence des pics de diffraction  $26,6348^\circ$  ;  $43,9818^\circ$  et  $52,1144^\circ$  sont indicatifs des à (111), (220) et (311) respectivement, plans cristallins indexés et attribués à la présence du CdS cristallisant dans la phase cubique [41].

T.K. Jana, A. Pal, K. Chatterjee G. Liu et al. [41], ont préparé le photocatalyseur ZnO/CdS par la méthode de précipitation, montre que ces résultat est attendu parce que le CdS est protégé contre les rayons X entrants par le ZnO la forme composite. Il est également très distinct de l'intensité maximale cette phase ZnO est beaucoup plus forte que la phase CdS dans la finale produit la phase CdS a un mélange de zinc cubique structure avec constante de réseau  $a = 5.8320$  wh où comme phase ZnO est apparié ayant wurtzite hexagonal structure cristalline ( $a = b = 3,2495$ ,  $c = 5,2069$ ).

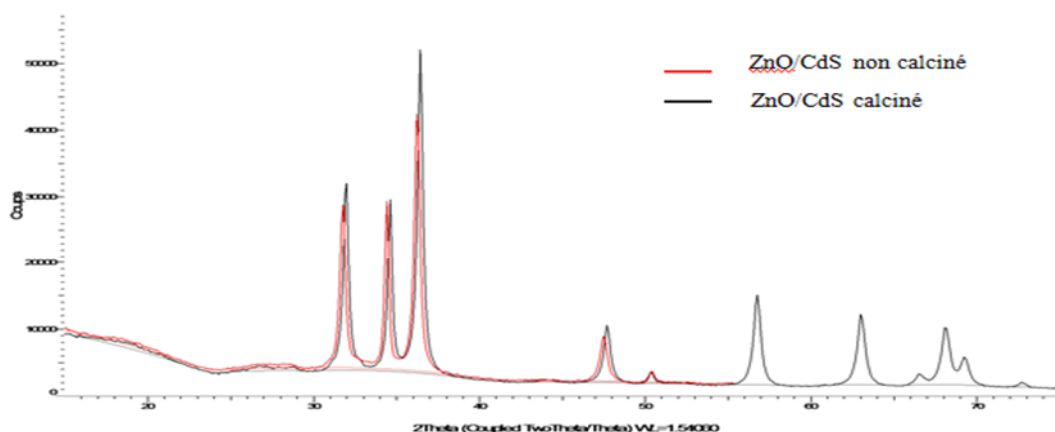


Figure 4.5: Spectre de diffraction X de nanocomposite de ZnO/CdS : non calciné et calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

#### **IV.2.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)**

Cette technique va permettre d'obtenir des informations globales sur la structure moléculaire du composé et d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, et de comprendre les différentes transformations après le processus de la calcination.

Les spectres infrarouges de ZnO (non calciné et calciné à  $400^\circ\text{C}$ ) et ZnO/CdS (non calciné et calciné à  $400^\circ\text{C}$ ) Modifiée et intercalée sont représentés respectivement sur les figures (4.6), (4.7) respectivement.

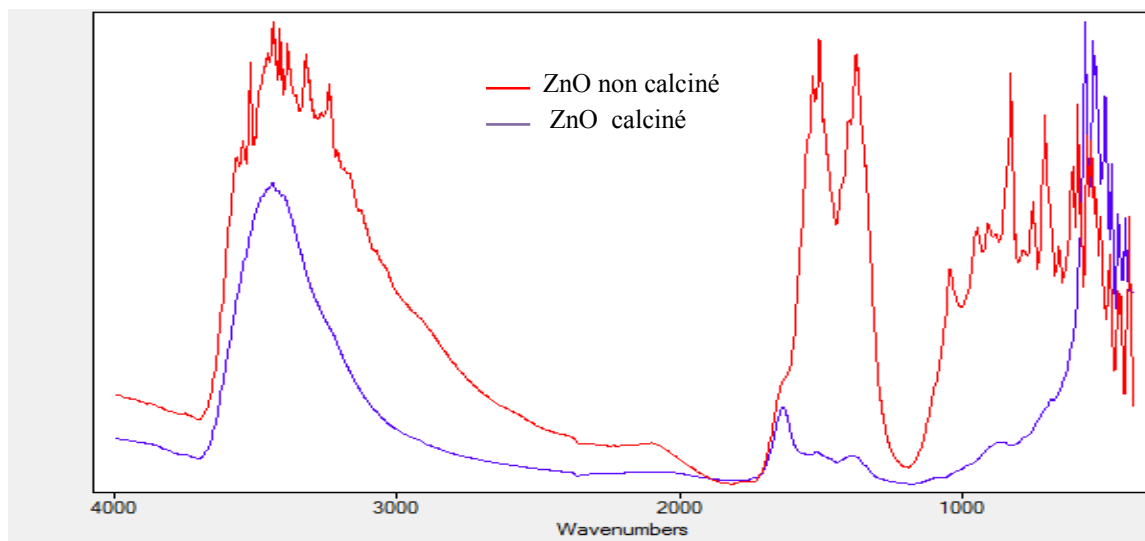


Figure 4.6: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO seul non calciné et calciné à 400°C.

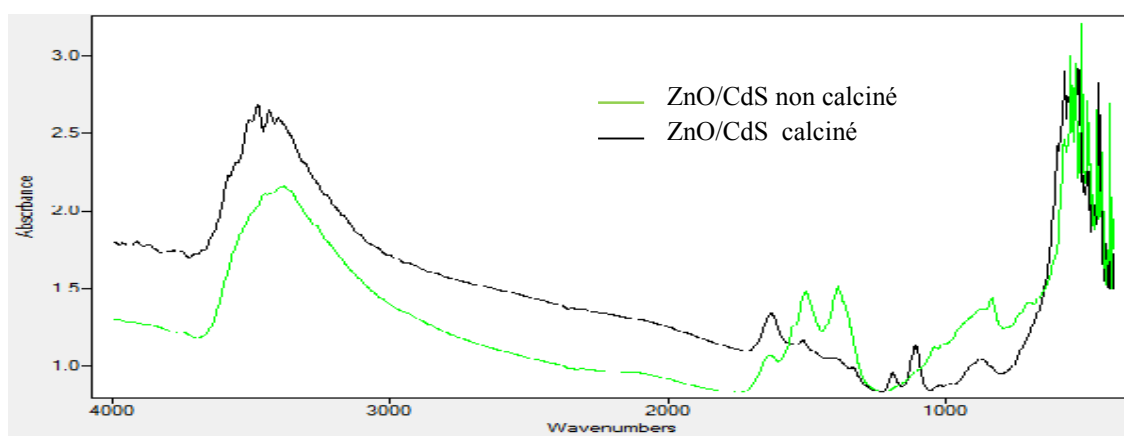


Figure 4.7: Spectre FTIR de nanocomposite de ZnO/CdS non calciné et calciné à 400°C.

La figure 4.7 montre le spectre FTIR de la poudre de ZnO/CdS nanocomposite dans la gamme de fréquence ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres IR de ZnO non calciné présentent des bandes d'absorption plus importantes que seul calciné avec disparition de grandes parties des bandes relatives à la vibration de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  éliminée au cours de calcination,

- Le pic dans la gamme de  $3432\text{ cm}^{-1}$  -  $3243\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de la liaison OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules de ZnO.
- Sur le même spectre un épaulement localisé au environ de  $1630\text{ cm}^{-1}$  et 2 pics de même intensités situés respectivement à  $1507\text{ cm}^{-1}$  et  $1373\text{ cm}^{-1}$  sont associés avec des vibrations de flexion C=O [45].

- un ensemble de pics sont visible entre  $1040\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué au C-O résidu probablement du au  $\text{CO}_2$  atmosphérique [45].
- la bande située à  $460\text{ cm}^{-1}$  est corrélée au métal liaison d'oxyde (Zn-O), ce qui confirme la formation de ZnO[45].
- Les spectres IR de ZnO non calciné présenté des bandes d'absorption plus importants que seul calciné avec disparition de grandes parties des bandes relatifs a la vibration de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  éliminé au cours de calcination,

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

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

- Les pics restants après calcination surtout ceux présents entre  $340\text{ cm}^{-1}$  et  $460\text{ cm}^{-1}$  sont spécifiques aux modes de vibrations de la liaison Zn-O [45].
- On remarque bien que il ya nouveau bande à  $500\text{ cm}$  est due à la fréquence d'étirement de la liaison Cd-S ce qui confirme la formation de CdS [45].

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

Dinesh Saini<sup>1</sup>, R.K. Duchaniya [45], ont préparé le photocatalyseur ZnO/CdS. Ils ont monté que en FTIR, il confirme la synthèse réussie de nanocomposite en poudre ZnO/CdS en raison de l'existence de pics de la liaison Zn-O et de la liaison Cd-S. Le synthétisé nanocomposite serait potentiellement utile pour applications de cellules solaires.

### **4.3. LES RESULTATS DES TESTS PHOTOCATALYTIQUES**

#### **4.3.1. Test de photolyse**

Dans cette partie, la solution aqueuse du colorant Rhodamine 6G est traitée par L'irradiation de la lampe UV en absence du photocatalyseur. Les résultats de photolyse sont présentés sur la Figure (4.8).

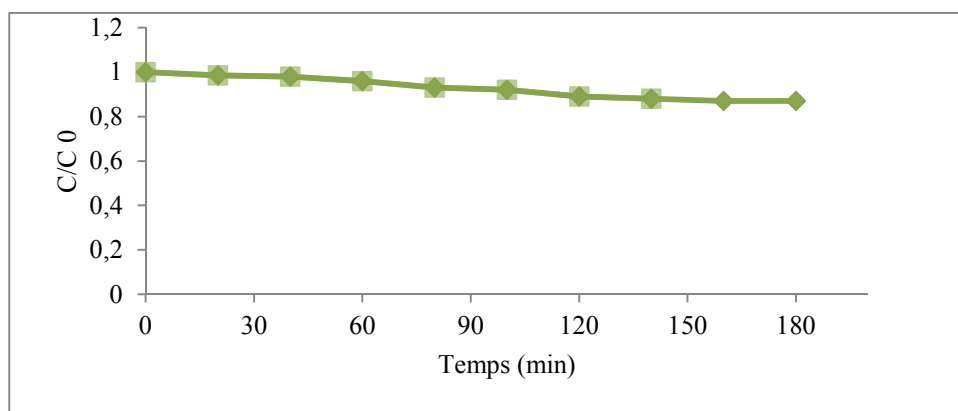


Figure 4.8. Photolyse du colorant rhodamine 6G sous irradiation UV-Vis.

D'après la Figure 4.8, on remarque qu'après 180 min le Rhodamin 6 G n'a pas dégradé. On constate bien que l'expérience de photolyse n'est pas suffisante pour la décomposition de la molécule de la Rhodamine 6G ce qui prouve que le colorant Rhodamine 6G n'est pas biodégradable (à une bonne photostabilité). De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

#### **4.3.2. Test d'adsorption**

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

Les figures (4.9), ainsi que les rendements d'adsorption sont donnés dans le tableau (4.1) représentent l'adsorption du colorant Rhodamine 6G sur CdS, ZnO et ZnO/CdS. Cette étude effectuée à des conditions d'obscurité à une température ambiante et au pH naturel du colorant, en présence des photocatalyseurs avec absence de la lumière, en fonction du temps.

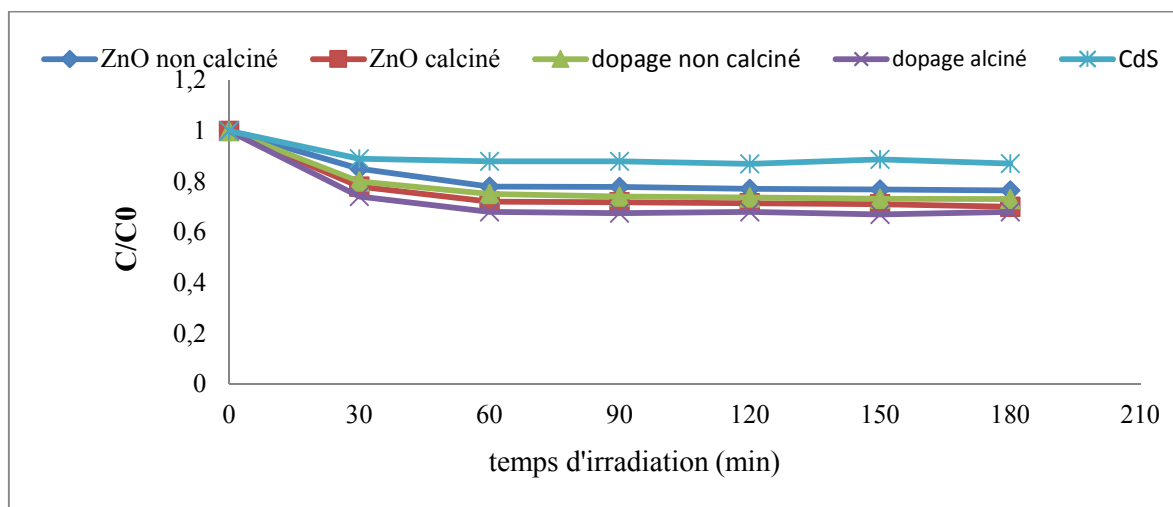


Figure 4.9 : Adsorption du Rhodamine 6G pH neutre en présence de CdS, ZnO non calciné et calciné à 400 °C et ZnO/CdS non calciné et calciné.

L'analyse des courbes montre que d'adsorption dans tous les cas étudiés se fait selon deux étapes. Une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente. La quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 60 min pour ZnO et ZnO/CdS et dans le cas de CdS seul est atteint au bout d'une 30 min où les valeurs d'adsorption stabilisent. Ces temps indiquent que l'équilibre d'adsorption est atteint et on peut attribuer ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par des grains de l'adsorbant. Ainsi on peut considérer  $C=C_0$  et  $t=t_0$  pour débiter les tests photocatalytiques.

T.K. Jana, A. Pal, K. Chatterjee G. Liu et al. [41], ont préparé le photocatalyseur ZnO/ CdS par la méthode de précipitation. Ils ont trouvé que pour atteindre l'équilibre d'adsorption le colorant organique avec la solution de catalyseur a été agité dans l'obscurité pendant 1 h et après 1 h d'agitation, aucun changement significatif n'a été observé.



Le tableau 4.1 résume les rendements d'adsorption des différents catalyseurs synthétisés.

**Tableau 4.1 : Rendement de l'adsorption des catalyseurs CdS, ZnO et ZnO/CdS.**

Photocatalyseur	Le rendement d'adsorption(%)
CdS	15
Oxyde de zinc	
ZnO non calciné	19
ZnO calciné	28
Oxyde de zinc dopé au Sulfure de cadmium	
ZnO/CdS non calciné	23
ZnO/CdS calciné	18

#### **4.3.3. Test de photodégradation du colorant Rhodamine 6G**

La performance photocatalytique de la lumière visible des catalyseurs a été évaluée en fonction de la cinétique de dégradation du colorant Rhodamine 6G. Les constantes de vitesse  $K$  ont été calculées en représentant graphiquement  $\ln(C_0 / C)$  en fonction du temps.

A noter que  $1 \text{ gL}^{-1}$  du catalyseur a été ajouté à un certain volume d'une solution de R6G d'une concentration de 10 ppm (dans cette étape, le pH a été maintenu constant).

L'encart de cette figure montre

Après plusieurs recherches bibliographiques sur le colorant de Rhodamine 6G nous avons trouvé que la photographie du colorant avec catalyseur au début et après 180 min d'exposition à la lumière. On voit que la couleur du colorant est complètement décolorée confirmant la dégradation des molécules de ce colorant.

### 4.3.3.1. L'activité photocatalytique de CdS

La Figure 4.10 représente la cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de CdS.

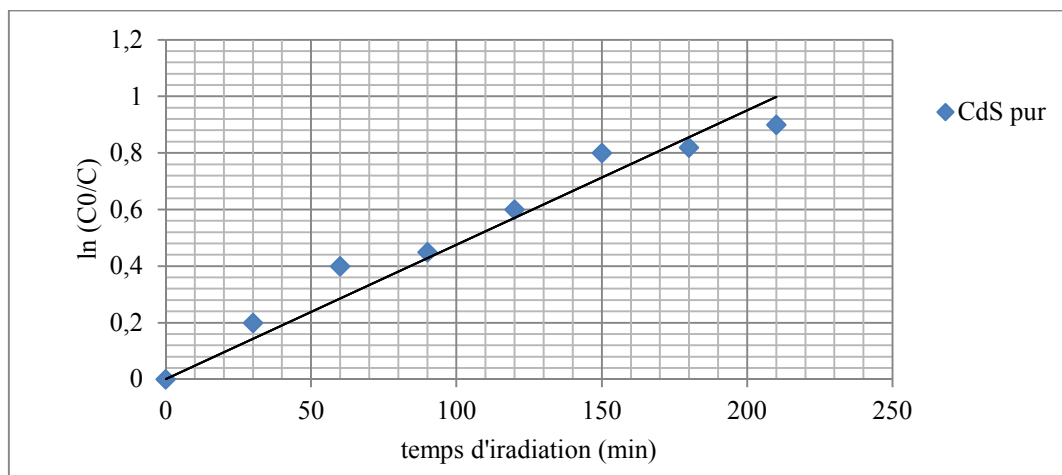


Figure 4.10 : la cinétique de la dégradation de CdS pure.

D'après la courbe on remarque que L'activité photocatalytique de CdS réalisé au cours de la dégradation de la rhodamine 6G est très lente. La constante de vitesse  $k$  est  $0,004 \text{ min}^{-1}$ .

Cette faible activité est liée à la source d'irradiation utilisée pour la dégradation rhodamine 6G.

### 4.3.3.2. L'activité photocatalytique de ZnO et de ZnO/CdS

#### a) Effet du pourcentage

Pour trouver le meilleur taux dopage, nous avons expérimenté les tests photocatalytiques en différents pourcentages de dopage de (1%, 3%, 6% et 10%), les résultats présentés dans la figure suivant ;

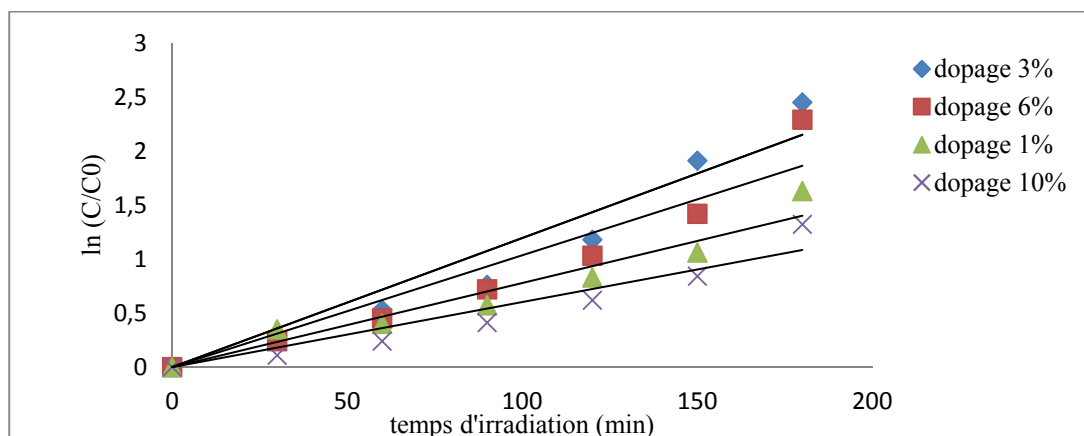


Figure 4.11 : la cinétique de différents pourcentages de la dégradation de dopage ZnO/CdS

Les taux de dégradation, les constants de vitesse et les valeurs de  $R^2$  sont présentons dans le tableau 4.2 ;

**Tableau 4.2 : Les taux de dégradation les constants de vitesse et les valeurs de  $R^2$  des déférents pourcentages de dopage.**

photocatalyseur	Le taux de dégradation %	K (constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ))	$R^2$
Dopage 1 %	82	0,007	0,936
Dopage 3 %	95	0,011	0,912
Dopage 6%	87	0,010	0,936
Dopage 10 %	80	0,006	0,916

L'insertion de nanoparticule CdS en sain de la matrice de nanocristaux de ZnO provoque une augmentation de l'activité photocatalytique du nanocomposite synthésie, cette activité est optimal pour un taux de dopage de 3% est une activité avec dégradation de 95%. L'augmentation de taux de dopage inhibe l'activité photocaralytique des nanocomposite.

La Figure 4.12: représente la cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO pure et ZnO/ CdS sans calcination.

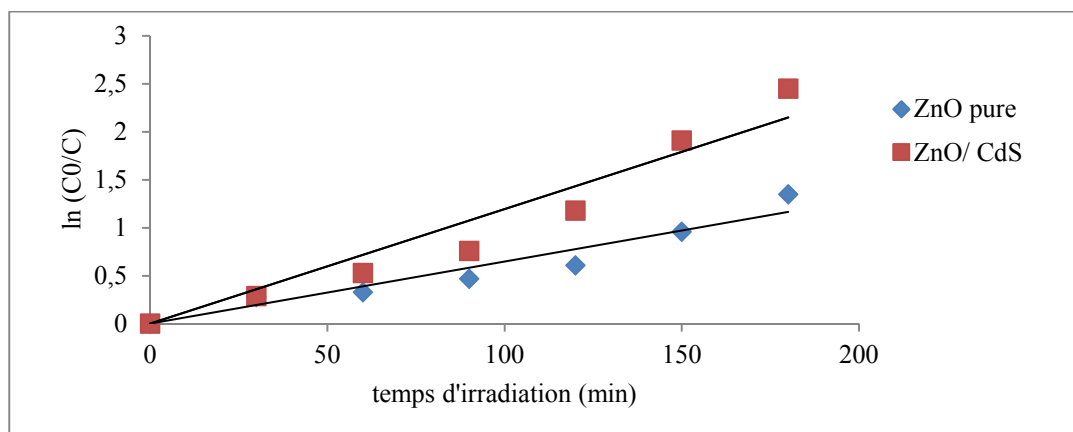


Figure 4.12 : la cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO et ZnO/CdS sans calcination.

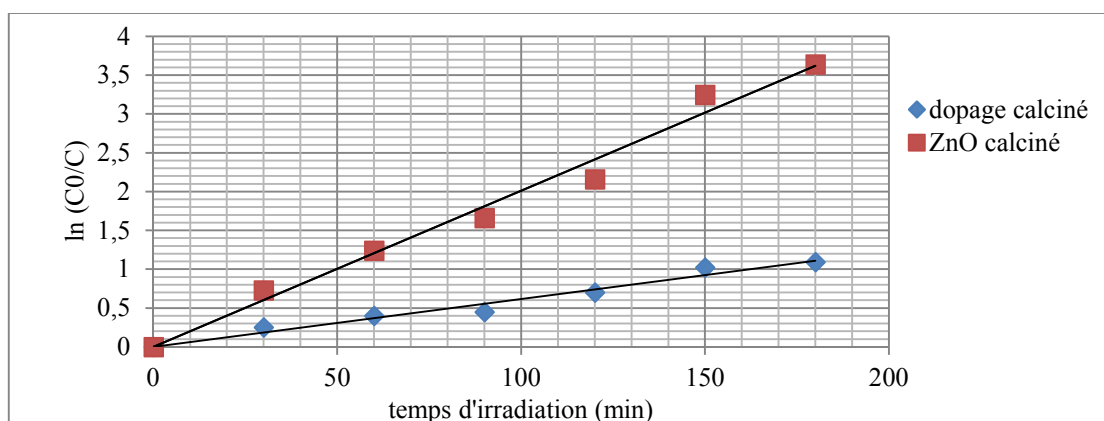


Figure 4.13: la cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation en présence de ZnO et ZnO/CdS calciné à 400°C.

La photoactivité des catalyseurs préparés a été évaluée par la cinétique de dégradation photocatalytique du Rhodamine 6G, montre que la photodégradation du colorant dans la lumière visible en présence de ZnO/CdS est plus rapide en comparaison avec le ZnO non dopé. On voit bien que le test photocatalytique avec catalyseur ZnO/CdS mais après la calcination sera plus lent.

La différence de vitesse de dégradation et le taux de dégradation entre ZnO seul ; calciné et non calciné, est dû peut-être à l'effet de la morphologie qui influe sur l'efficacité de photodégradation qui peut être attribuée à la raison suivante; lorsque la taille des cristaux de ZnO diminue après la calcination, la quantité des particules de dispersion par unité de volume dans la solution augmente, ce qui entraîne l'amélioration de l'absorption des photons. La constante de vitesse  $k$  est  $0,006 \text{ min}^{-1}$  pour ZnO non calciné et pour ZnO

calciné on obtient que la constante de vitesse  $k$  apparente de la Rhodamine 6G est  $0,02 \text{ min}^{-1}$ .

La calcination n'améliore pas le dopage ZnO/CdS. Cette faible photo-dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation et en présence de ZnO dopé calciné à  $400^\circ\text{C}$  peut être attribuée à la modification des caractéristiques d'absorptions causées par le dopage de CdS. Nous ne supposons que la diminution de photodégradation de semi conducteur peut être attribuée à la destruction partielle de la structure cristalline photocatalyseur, ou l'augmentation de la température effet sur eux.

D'après ces résultats, on a constaté que la constante cinétique  $k$  est de  $0,011 \text{ min}^{-1}$  pour le ZnO/CdS dopé sans calcination et  $0,005 \text{ min}^{-1}$  pour ZnO/CdS avec calcination.

### **b) L'influence du pH de la solution**

Le pH joue un rôle important aussi bien dans l'adsorption que dans 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 [46, 47].

Afin d'étudier l'influence et le rôle du pH du milieu réactionnel du colorant Rhodamine 6G, une série d'expériences a été réalisée en utilisant les mêmes conditions précédentes, à des valeurs de pH de 3, neutre et 9. L'élimination du colorant dans ces conditions est présentée aux Figures (4.14- 4.17)

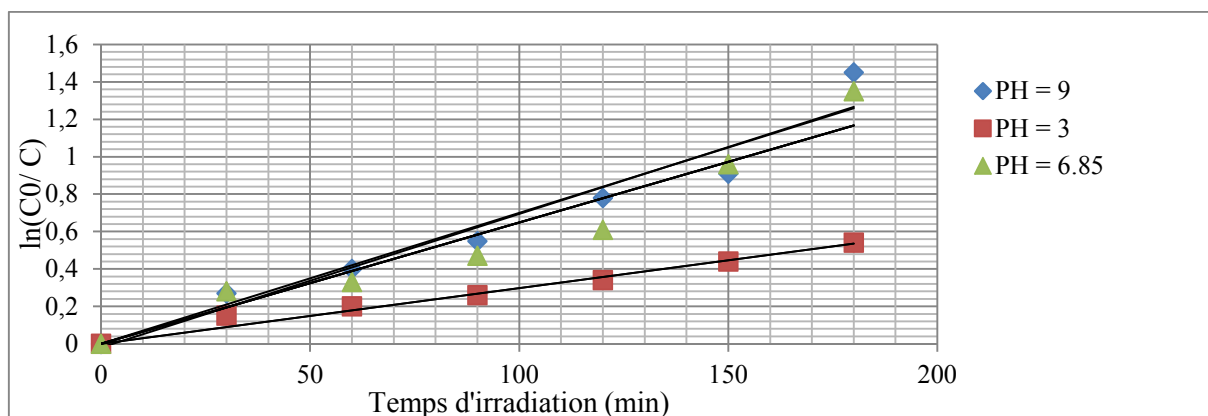


Figure 4.14 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO non calciné.

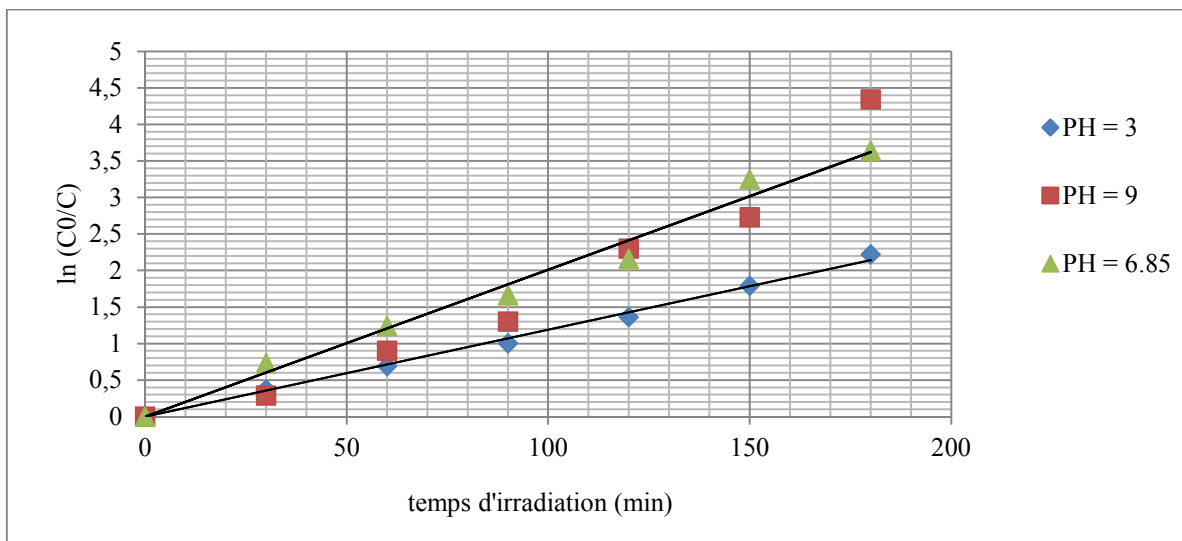


Figure 4.15 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO calciné à 400 °C.

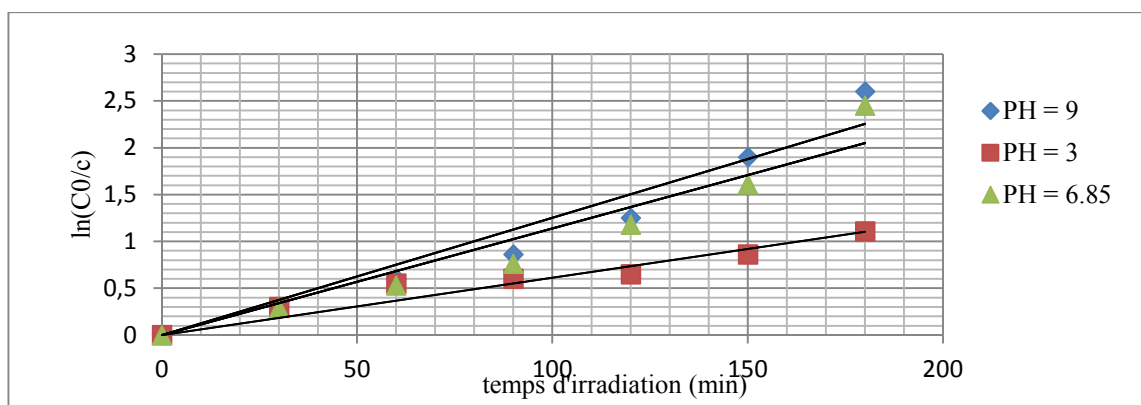


Figure 4.16 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS non calciné.

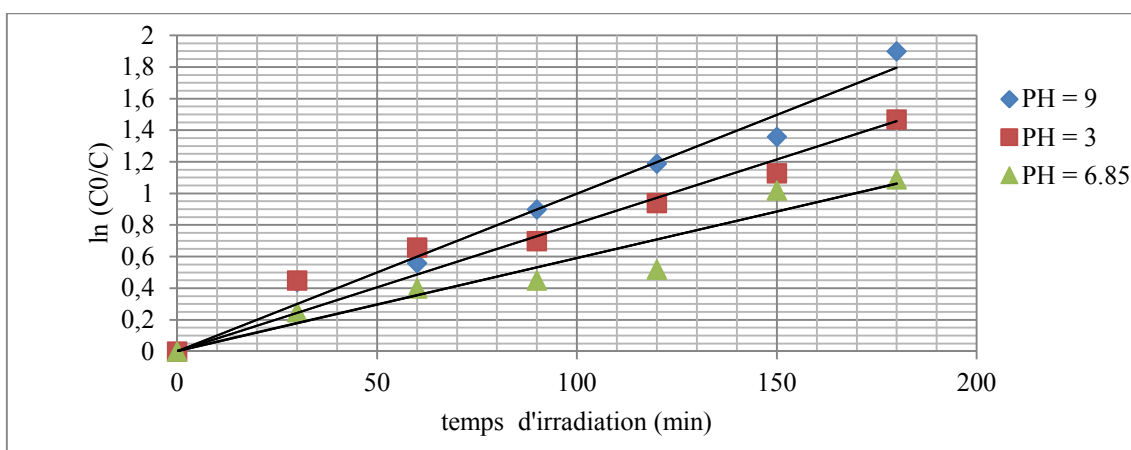


Figure 4.17 : Cinétique de dégradation de la Rhodamine 6G en présence de ZnO/CdS calciné à 400.

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 ( $\text{OH}^\bullet$ ), de l'oxydation par les trous positif ( $\text{h}^+$ ), 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 [48, 49].

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

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

Cependant, l'activité photocatalytique de ZnO calciné est plus importante que le ZnO non calciné et varie d'une façon croissante en passant du pH acide (3) à un pH basique (9) via une transition d'un pH naturel du milieu (6,85). Par contre ce comportement n'est pas respecté puisque l'activité photocatalytique du ZnO dopé par CdS non calciné est supérieure que celle du ZnO dopé avec le CdS calciné. Par contre l'activité photocatalytique est optimale en milieu acide (pH=3). La dégradation est largement inhibée en milieu alcalin à cause de la compétition entre l'adsorption et les réactions de neutralisation provoquée par la présence d'un milieu riche en charges négatives.

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

Les valeurs élevées du pH (basique) sont favorables à la dégradation du colorant en présence des échantillons de ZnO, cela s'explique par les molécules de R6G sont adsorbées sur les groupes fonctionnels de ZnO (le plus probablement, des groupes OH, capables d'interagir avec les basiques des groupes de la structure de la Rhodamine 6G) et qu'elles permettent l'adsorption ultérieure des molécules de R6G, le plus probablement en formant des "empilements", étant donné que la valeur de la surface spécifique du solide après l'étape d'adsorption ne se modifie pas de manière significative[50].

En résumé les taux de dégradation les constants de vitesse de dégradation et les valeurs de  $R^2$  des échantillons dans le tableau 4.3 ;

**Tableau 4.3 : Les taux de dégradation les constants de vitesse de dégradation et les valeurs de  $R^2$  des échantillons.**

Catalyseur	Le taux de dégradation %	K (constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ))	$R^2$
CdS	56	0,004	0,948
ZnO non calciné			
pH = 6,85	74	0,006	0,930
pH = 3	65	0,003	0,977
pH = 9	76	0,007	0,948
ZnO calciné à 400°C			
pH = 6,85	97	0,02	0,984
pH = 3	91	0,011	0,995
pH = 9	98	0,021	0,924
ZnO/CdS non calciné			
pH = 6,85	95	0,011	0,935
pH = 3	89	0,006	0,922
pH = 9	96	0,012	0,943
ZnO/CdS calciné à 400°C			
pH = 6,85	64	0,005	0,937
pH = 3	70	0,008	0,939
pH = 9	74	0,010	0,979

#### **4.5. CONCLUSION**

- Les nanoparticules de ZnO pure et dopé au CdS ont été synthétisées en utilisant la méthode de précipitation.
- Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par DRX et IRTF qui confirment la présence des pics de diffraction relatifs aux Wurtzite du CdS cristallisant en phase cubique.
- Les tests d'adsorption et de photolyse sur de Rhodamine G6 ont montré le faible taux d'élimination de la solution aqueuse.



- Les tests de photocatalytiques préliminaires ont permis de fixer le taux de dopage de ZnO par CdS à 3%.
- La calcination permis d'améliorer la cinétique de la photodégradation par ZnO pur, mais par contre il n'y a pas eu d'amélioration avec les photocatalyseurs ZnO/CdS dopé.
- La cinétique de dégradation photocatalytique du Rhodamine 6G, montre que la photodégradation du colorant sous la lumière visible en présence de ZnO/CdS est plus rapide en comparaison avec le ZnO non dopé.
- La variation de pH de la solution montre que le pH a une influence remarquable sur la dégradation photocatalytique du colorant. On conclu que le taux de dégradation du colorant Rhodamine 6G augmente avec l'augmentation du pH.

## CONCLUSION GENERALE

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

Pour cela, on a synthétisé des photocatalyseurs CdS, ZnO et ZnO/CdS par la méthode de la précipitation, et appliqué de ces derniers dans la dégradation photocatalytique du colorant Rhodamine 6G. D'après la variation du pourcentage de dopage pour 1%, 3%, 6 % et 10% ; nous avons constaté que les testes de 3% donne de meilleur résultat.

Le paramètre influencé le processus de dégradation est le pH de la solution et les conditions suivants ont été fixé à savoir la concentration de la Rhodamine 6G de 10 mg/l et la concentration du catalyseur 1 gL<sup>-1</sup>.

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.

Les résultats de la photodégradation obtenus indiquent que :

- ✓ la photo-dégradation de Rhodamine 6G dans la lumière visible en présence de ZnO/CdS est plus rapide en comparaison avec le ZnO.
- ✓ La calcination à effet positive sur le semi-conducteur ZnO pur mais pour le photocatalyseur CdS/ZnO n'améliore pas l'activité photocatalytique. Le taux de dégradation diminue lorsque la puissance de calcination augmente.
- ✓ les meilleurs résultats obtenus au cours de ce travail sont dans le milieu basique (pH= 9).

Pour déterminer les propriétés physico-chimique et structurelle de ces semi-conducteurs, une série de caractérisation en utilisant plusieurs techniques été faite ;

- ✓ Les diffractogrammes de DRX confirment la présence des structures cristallines wurtzite et cubique de ZnO et CdS respectivement.

- ✓ L'analyse des spectres IRTF montre globalement la présence des bandes caractéristiques et l'apparition des pics correspondant  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $460\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des catalyseurs indiquant la formation de CdS et ZnO.

Malgré que les publications et les articles stipulent que la photo-dégradation du colorant Rhodamine 6G dans la lumière visible en présence de ZnO/CdS calciné est plus avancée on comparaison avec le ZnO calciné, mais on voit bien que dans notre travail de recherche la calcination n'amélioré pas la photodégradation ZnO/CdS. Tandis que les meilleurs résultats photocatalytiques obtenus sont sans calcination.

### **PERSPECTIVES**

Ce procédé et son développement dans le traitement des eaux a un avenir prometteur, vue l'accroissement des industries, la diversité et la complexité de ces rejets. La durée de cette étude était courte, cela ne nous a donc pas permis de suivre cette recherche pour trouver la solution la plus efficace à cette étude et connaître les vraies causes de dériver ces résultats, pour cela on propose les perspectives suivantes :

- Etudier son efficacité sur d'autre polluant.
- Etudier la régénération du catalyseur par calcination.
- Etude le dopage avec autre semi conducteurs.
- Utilise un autre type de lampe UV.
- Faire les caractérisations de DRS et MEB-EDX pour confirmer les résultats obtenus.
  
- Tester ces photocatalyseurs avec d'autres polluants.
- Comparer l'activité photocatalytique du ZnO/CdS avec celle du ZnO commercial.
- Examiner l'activité photocatalytique du ZnO/CdS sous rayonnements solaires.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] MEHMET A. OTURAN, NIHALOTURAN ET JEAN-JACQUES AARON « Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée » : l'actualité chimique, n° 277-278, P 57. (2004).

[2] NADJET HADJ SALAH « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe » : Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes. (2012).

[3] BIJU MANI RAJBONGSHI, S.K. SAMDARSHI «Cobalt-doped zinc blende–wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum » Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 435–441. (2014).

[4] SAMIHA HAMMAMI, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » Thèse doctorat de l'université Paris-Est et Tunis El Manar. (2010).

[5] HEDI BEN MANSOUR, OUALID BOUGHZALA, DORRA DRIDI, DANIEL BARILLIER, LEILA CHEKIR-GHEDIRA ET RIDHA MOSRATI « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, p. 209-238. (2011).

[6] BOUSNOUBRA IBTISSEM « Etude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux » mémoire de magister de l'université Mentouri-constantine faculté des sciences exactes département de chimie (2010).

[7] HEMSAS SABRINA, « Contribution à l'étude de la décoloration des eaux surgrignons d'olives valorisées. Etude dynamique » Thèse de magister à l'université M'hamed Bougara Boumerdes (2007-2008).

- [8] SLIMANE MEROUANI « Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes » thèse de magister université Badjimokhtar-annaba (2010).
- [9] ZOLLINGER H, Color Chemistry. «Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments », 2nd Ed, VCH. (1991).
- [10] SERVAIS P. « La matière organique dans les milieux naturels ». Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre p. 49. (1999).
- [11] SINGH, H. « Mycoremediation: fungal remediation »: Wiley-Inter-science, New Jersey. (2006).
- [12] HE, F.; HU, W.R.; LI, Y « Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium »: Chemosphere, 57, 293-301. (2004).
- [13] Journal officiel N°26 decret 06- 141 sur les rejetsd'effluent textile. (2006).
- [14] P. Peralta-Zamora, S. G. de Moraes, J. Reyes, N. Dwan, «removal of Organic Pollutants by Coprecipitation with Metallic Hydroxides and Photochemical Treatment Environ». Technol. 18, 461-466. (1997).
- [15] V. SARRIA, S. PARRA, M.INVERNIZZI, P. PERRINGU, C. PULGARIN, Water Sci. Technol. 44 New «integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO<sub>2</sub> and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon», 93. (2001).
- [16] P. PATNAIK, « A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances », 2e Ed., New York: Wiley , 835-865.(1999).
- [17] FRANÇOIS ZAVISKA, PATRICK DROGUI, GUY MERCIER ET JEAN-FRANÇOIS Blais « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires » : Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, p. 535-564. (2009).
- [18] BUXTON G.V, GRENNSTOCK C.L, HELMAN W.P, ROSS A.B « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution », J. Phys. Chem. Ref. Data 17 513-886. (1988).

- [19] OPPENLÄNDER T, «Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH. (2003).
- [20] MOHAMED C. EDELAHI, NIHAL OTURAN, MEHMET A. OTURAN, YANN PADELLEC, ALAIN BERMOND, KACEM EL KACEMI, « Degradation of diuron by the electro-Fenton process » : Journal: Environmental Chemistry Letters, vol. 1, no. 4, pp. 233-236. (2003).
- [21] HOIGNE J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. Water Sci. and Technol., 35 (4), pp.1 -8. (1997).
- [22] Widad BENLEMMANE « L'application du procédé photo-Fenton hétérogène a la dégradation des composés organiques dans l'eau » Thèse de magister à l'université de blida (2005).
- [23] ARSLAN ET AL, ARSLAN, I. ET BALCIOGLU, A.I. « Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes »: A comparative study, Dyes and pigments, 43, 95-108. (2001, 1999).
- [24] AMMAR HOUAS A, HINDA LACHHEB A,B, MOHAMED KSIBI A, ELIMAME ELALOUI A, CHANTAL GUILLARD B, JEAN-MARIE HERRMANN B « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water » : Applied Catalysis B: Environmental 31,145–157. (2001).
- [25] SCACCHI G, BOUCHY M, FOUCAUT J.F, ZAHRAA O, « Cinétique et catalyse. Technique et Documentation, Lavoisier Paris, pp. 396-433. (1996).
- [26] Petit N, « couplage des prtocédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse  $TiO_2$  / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat N 3656, Université de Rennes 1, école supérieure de chimie de Rennes, UMR 6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés (2007).
- [27] MOHAMED C. EDELAHI, NIHAL OTURAN, MEHMET A. OTURAN, YANN PADELLEC, ALAIN BERMOND, KACEM EL KACEMI, « Degradation of diuron by the electro-Fenton process » : Journal: Environmental Chemistry Letters, vol. 1, no. 4, pp. 233-236. (2003).

- [28] ZIDANI LEILA « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – comparaison avec d’autres procédés d’oxydation avancés (POAs) », Mémoire de magistère en chimie, université de Batna.
- [29] SIHEM HELALI. « Application de la photocatalyse pour la d’dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) » , Thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, Français. (2012).
- [30] [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD\\_Catalyse/pdf/10-Herrmann%20-mep-Cor-V.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/10-Herrmann%20-mep-Cor-V.pdf). (07-06-15).
- [31] J.L. SANTAILLER «Croissance de monocristaux de ZnO: état de l’art » : Journée thématique INP Grenoble, Minatec. (2007).
- [32] ADEL TAABOUCHE, « contribution à l’étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », thèse magister, Constantine. (2010).
- [33] CAROLE PAGES « Etude du comportement en solution de nanoparticules d’oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d’organisation » : Thèse doctorat, Toulouse, France. (2007).
- [34] S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao « optical mater ». 19 461-469. (2002).
- [35] FATIMA BENSMAIN « Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau » : mémoire master, Tlemcen. (2015).
- [36] 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, 371-442. (2010).
- [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), 193-199. (2010).
- [38] 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, 111–120. (2009).

[39] 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, 427-483. (2008).

[40] H. BOUKATHEM, « préparation, caractérisation et étude de l'activité photocatalytique de nanocomposite à base de CdS/CuS intercalés dans l'argile et effet de l'addition d'un 3<sup>ème</sup> cation» thèse doctorat BLIDA. (2018).

[41] T.K. JANA, A. PAL, K. CHATTERJEE «Self assembled flower like CdS–ZnO nanocomposite and its photo catalytic activity» Department of Physics and Technophysics, Vidyasagar University, *Journal of Alloys and Compounds*, 583, (510-515). (2014).

[42] MUHAMMAD SALEEM<sup>1</sup>, LIANG FANG<sup>1, 2</sup>, ANEELA WAKEEL<sup>1</sup>, M. RASHAD<sup>1</sup>, C. Y. KONG<sup>3</sup> « Simple Preparation and Characterization of Nano-Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Sol-Gel Method on Glass Substrate »: *World Journal of Condensed Matter Physics*, 10-15. (2012).

[43] MANJULA G. NAIR, M. NIRMALA, K. REKHA, A. ANUKALIANI« Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles »: *Materials Letters*, 65 1797–1800. (2011).

[44] NAIF MOHAMMED AL-HADA, ELIAS SAION, A. H. SHAARI, M. A. KAMARUDIN, SALAHUDEEN A. GENE« The Influence of Calcination Temperature on the Formation of Zinc Oxide Nanoparticles by Thermal-Treatment», *Applied Mechanics and Materials Vols. 460-447*, pp 181-184. (2014).

[45] DINESH SAINI<sup>1</sup>, R.K. DUCHANIYA<sup>2</sup> « ZnO-CdS Powder Nanocomposite: Synthesis, Structural and Optical Characterizationz *journal of nano- and electronic physics* vol. 5 no 3, 03015-1. (2013).

[46] RAUF M.A, SALMAN ASHRAF, S, « Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution», *Chemical Engineering Journal*, V. 151, 10–18. (2009).



- [47] 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, 1–12. (2008).
- [48] GUPTA, V. K, JAIN, R, AGARWAL, SHRIVASTAVA, M, « Kinetic of photocatalytic degradation hazardous dye Tropaeoline 000 using UV/TiO<sub>2</sub> in a UV reactor», *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 378, 22–26. (2011).
- [49] AKPAN, U.G. HAMEED, B.H, «Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub> –based photocatalysts: A review», *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, 520–529. (2009).
- [50] NABIL AIT BENHAMMOU « Préparation de photo catalyseur à base de Co-ZnO et son application dans la photo dégradation de colorant Rhodamine 6G » mémoire de master. Blida juin. (2016).

## ANNEXES 1

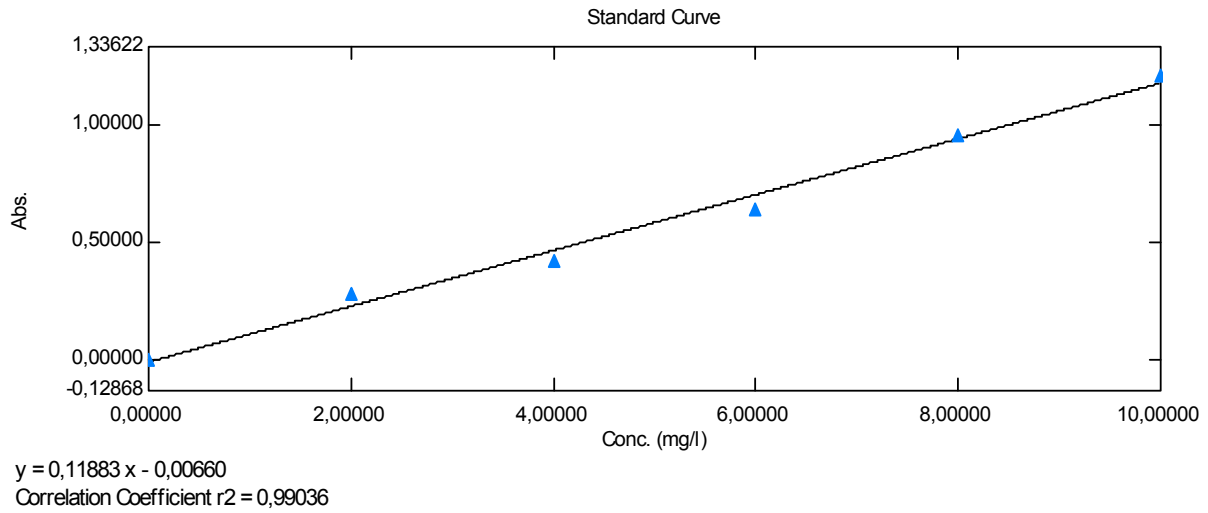


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 3

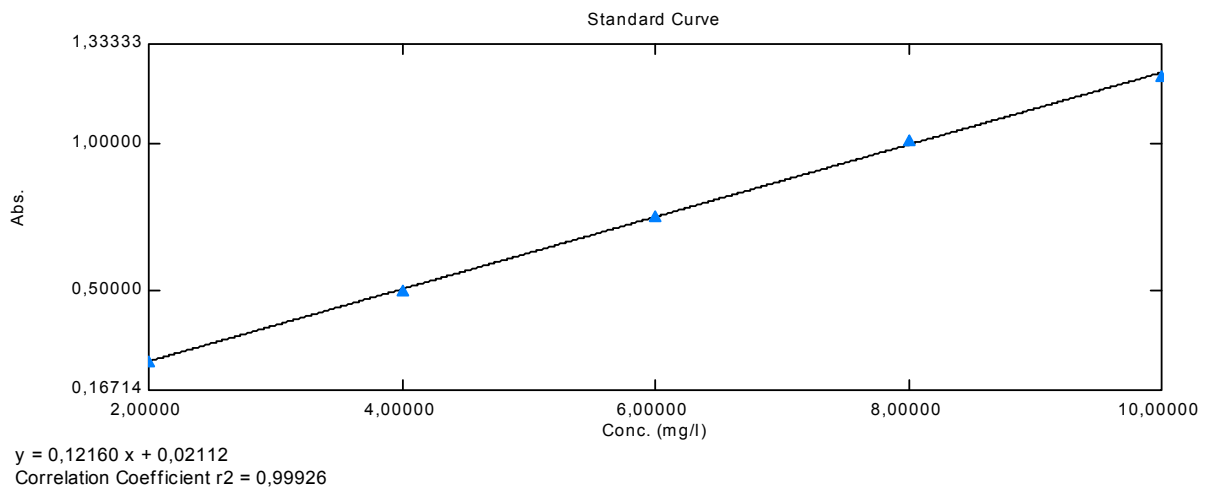


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine 6G pH = 9

## ANNEXES 2

**Tableau 1 : Liste des pics de ZnO/CdS calciné.**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
31,7456	23331,09	0,3100	2,81876	60,72
34,4007	23930,21	0,3100	2,60704	62,28
36,2327	38421,14	0,4133	2,47931	100,00
47,5153	6503,79	0,4133	1,91362	16,93
50,3934	1555,78	0,4133	1,81087	4,05

**Tableau 2 : Liste des pics de ZnO/CdS non calciné**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26,7525	801,04	0,5740	3,33241	1,67
31,9424	27716,49	0,2152	2,80184	57,69
34,6010	25058,54	0,2152	2,59240	52,16
36,4266	48045,73	0,2870	2,46656	100,00
44,0733	353,29	0,4305	2,05474	0,74
47,7214	8212,40	0,2870	1,90583	17,09
50,3790	1666,79	0,2870	1,81136	3,47

**Tableau 3 : Liste des pics de ZnO calciné**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
31,7378	32246,51	0,2870	2,81943	62,93
34,3746	26172,66	0,2152	2,60895	51,08
36,2168	51239,81	0,2870	2,48036	100,00
47,4965	7880,67	0,3587	1,91433	15,38
50,4014	1762,34	0,2870	1,81060	3,44

**Tableau 4 Liste des pics de ZnO non calciné**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
31,7509	20599,91	0,3100	2,81830	61,53
32,8852	3114,55	0,6199	2,72363	9,30
34,4038	21848,22	0,3100	2,60681	65,26
36,2342	33480,46	0,4133	2,47921	100,00
47,5089	6070,41	0,5166	1,91386	18,13
50,4061	1766,08	0,3100	1,81044	5,27

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

Figure 3 : Fiche JCPDS numéro 36-1451.

### ANNEXES 3

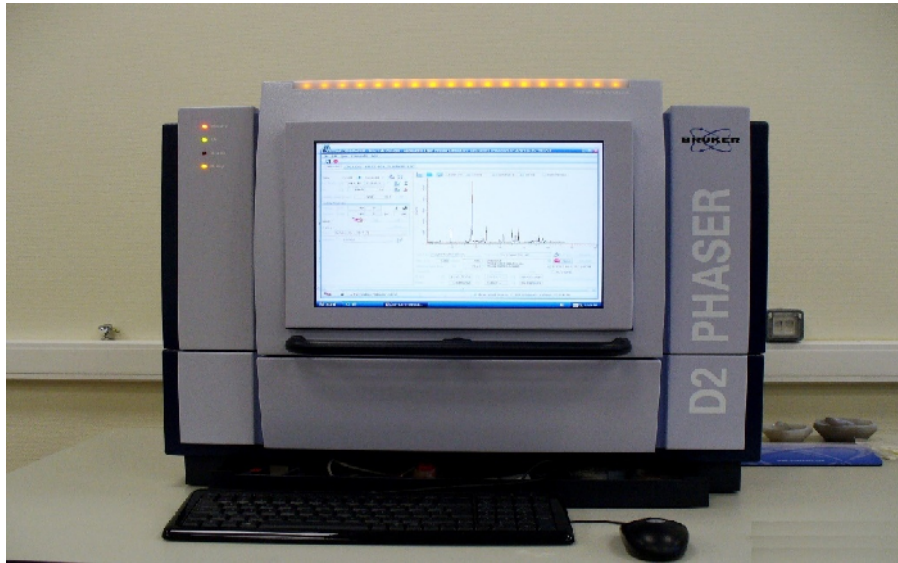


Figure 4 :appareil de DR



Figure 5 : L'appareil de spectrophotomètre à transformeur de FOURIER



Figure 6 : spectrophotomètre (UV-1800)



Figure 7 : bain ultrasons X-tra 30 H.