

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :22/DS/2020

Série :02//phy/2020

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT
EN SCIENCE PHYSIQUE**

SPECIALITE: SCIENCE DES MATERIAUX

OPTIONS: SEMICONDUCTEUR

THEME

**Elaboration et étude des propriétés physiques et chimiques de
nanopoudres d'oxyde de zinc pour une application en
photocatalyse hétérogène**

Par :

SOFIANE HAROUNI

SOUTENUE LE: 01/03/2020

Devant le jury :

Président :	Halimi Ouahiba	Professeur	Université des Frères Mentouri - Constantine1
Rapporteur :	Boulares Noura	MCA	Université des Frères Mentouri - Constantine1
Examineur :	Guergouri Kamel	Professeur	Université Larbi Benmehidi - OEB
	Arab Louiza	MCA	Université Mohamed Khider - Biskra
Invité :	Bouanimba Nour	MCA	Université des Frères Mentouri - Constantine1

REMERCIEMENTS

« Mes remerciements vont tout premièrement à Allah tout puissant pour m'avoir donné la volonté, la santé, la patience et la force pour réaliser ce travail »

*Ce travail a été réalisé au laboratoire Physique-Chimie des Semiconducteurs, à l'Université des Frères Mentouri, Constantine1, sous la direction de Madame **Nora BOULARES**, Maître de conférences à l'université des Frères Mentouri- Constantine 1, je lui exprime ici mes sincères remerciements et reconnaissances pour les conseils et les sages orientations qu'elle m'a donnés tout au long de ce travail. Pour l'intérêt et l'attention qu'elle a continué à prêter à mes recherches. Ses encouragements ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je garderai aussi en mémoire l'humanité et la générosité qui le caractérise et dont il a fait preuve à mon égard durant ces années.*

*Je tiens à remercier, Madame **Ouahiba HALIMI**, Professeur à l'université des frères Mentouri-Constantine, d'avoir accepté présider le jury de soutenance de cette thèse.*

*J'exprime également mes remerciements aux **Mr. Kamel GUERGOURI**, Professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi et Mme **Louiza ARAB**, Maître de conférences à l'université Mohamed Khider de Biskra, pour m'avoir fait le plaisir de s'intéresser à mes travaux en acceptant de faire partie du Jury de thèse.*

*Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien de **Mr. Nour BOUANIMBA** Maître de conférences à l'Université de Constantine, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé de son temps, son aide et son savoir lors des mesures de photocatalyse et tous les travaux relatif, il trouve ici ma gratitude.*

*Mes sincères remerciements vont également à **Mr Adel TAABOUCHE** et **Mr Charaf SEDRATI**, pour les analyses RAMAN.*

*Je tiens à remercier, Mme. **Ouahiba Halimi** pour m'avoir aidé à réaliser des spectres de Diffraction des Rayon X au laboratoire de Cristallographie .*

*Mes remerciements s'adressent également à Mme. **K. DOULA** pour les analyses UV.*

*Mes vifs remerciements s'adressent également à **Mr N. Bouderssa** ingénieur de laboratoire de Biochimie pour son aide.*

Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire ayant de près ou de loin encouragé ou contribué à la réalisation de cette thèse : S. Hamdelou, L. ARAB, A. CAHARI. M.S. Farah, T. Karbeche, A. Djemel et ayant facilité les relations de travail.

Mes amis A. BOUNCER, H. SERRAR, M. MEDJROUBI, B. BOUDAIRA, D. GUITOUM, R. AOUATI, qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour achever cette thèse.

Enfin, j'exprime mes chaleureux remerciements à ma petite famille : ma femme et mes deux belles filles, ma grande famille, ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs pour leur soutien moral et matériel.

Je remercie en particulier, ma mère, mon père et ma femme, pour le constant et précieux soutien, moral et matériel, qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études et pour les prières qu'elle n'a cessé de dédier à mon encontre. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, et que j'ai peut être oubliée, que celles-ci me le pardonnent il y a que Dieu tout puissant qui n'oublie aucune chose.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma mère et mon père

A la mémoire de mon frère Moustafa

A ma femme et mes filles

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Sommaire	Page
Liste des figures	A
Liste des tableaux	F
Liste des acronymes	H
Liste des symboles	I
Introduction générale	I.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Les nanomatériaux.....	1
I.1.1 Formes des nanomatériaux.....	1
I.1.2 Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	2
I.1.2.1 Confinement quantique.....	3
I.1.2.2 Gap des nanocristaux.....	4
I.1.2.3 Taille des grains et énergie de surface.....	4
I.1.3 Application des nanomatériaux.....	6
I.1.4 Méthodes de synthèse des nanomatériaux.....	7
I.1.4.1 Concept des méthodes : «bottom-up» et «top-down ».....	7
I.1.4.2 Procédés par voie physique.....	8
I.1.4.3 Procédés par voie chimique.....	9
I.1.4.4 Procèdes par voie mécanique.....	9
I.2 Propriétés générales du ZnO.....	10
I.2.1 Propriétés cristallographiques et morphologique du ZnO.....	10
I.2.1.1 La phase würtzite du ZnO.....	11
I.2.2 Les propriétés optiques.....	13
I.2.2.1 Structure des bandes d'énergie.....	13
I.2.2.2 Propriétés optiques.....	14
I.2.4 Propriétés chimiques et catalytiques.....	16
I.3 Photocatalyse hétérogène.....	19
I.3.1 Généralités.....	19
I.3.2 Principe de la photocatalyse.....	20
I.3.2.1 Principe de la photoexcitation.....	20
I.3.2.2 Production de radicaux.....	21
I.3.2.3 Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	23

I.3.3 Photocatalyseurs.....	24
I.3.4 Applications de la photocatalyse.....	24
I.3.4.1 Comparaison ZnO et TiO ₂ : catalyseurs de référence.....	25
I.3.5 Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène.....	26
I.3.5.1 La masse de photocatalyseurs (A).....	27
I.3.5.2 La longueur d'onde (B).....	28
I.3.5.3 La concentration initiale en réactif (C).....	28
I.3.5.4 La température (D).....	28
I.3.5.5 Le flux photonique (E).....	29
I.4 Généralités sur les colorants.....	30
I.4.1 Définition.....	30
I.4.2 Utilisation et application des colorants.....	31
I.4.2.1 Nomenclature et classification.....	31
I.4.2.1.1 Les colorants azoïques.....	32
I.4.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques.....	32
I.4.2.1.3 Les colorants triphenylmethanes.....	32
I.4.2.1.4 Les colorants indigoïdes.....	33
I.4.2.1.5 Les colorants xanthenes.....	33
I.4.2.1.6 Les colorants phtalocyanines.....	34
I.4.2.1.7 Les colorants nitres et nitroses.....	34
I.4.2.2 Toxicité des colorants.....	34
I.4.2.3 Impacts environnementaux des colorants.....	35
I.4.2.3.1 Les dangers à terme court.....	35
I.4.2.3.2 Les dangers à long terme.....	36
I.5 Processus d'adsorption.....	37
I.5.1 Définition.....	37
I.5.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	37
I.5.3 Types d'adsorption.....	38
I.5.4 Isothermes d'adsorption.....	39
I.5.4.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	39
I.5.4.2 Modeles d'isothermes d'adsorption.....	41
I.5.4.3 Isotherme de Langmuir.....	41
I.5.4.4 Isotherme de Freundlich.....	42
Références bibliographiques « chapitre I »	43

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisation

Introduction.....	49
PARTIE A : Méthodes d'élaboration des nanopoudres.....	50
II.1 Elaboration de nanopoudres par SPVD.....	50
II.1.1 Principe du procédé.....	50
II.1.2 Description des installations.....	52
II.1.2.1 Le Four de 1 MW.....	52
II.1.2.2 Les autres Fours.....	53
II.1.3 Préparation des échantillons de nanoparticules de ZnO.....	54
II.1.3.1 Protocole expérimental.....	54
II.1.3.2 Elaboration des nanopoudres de ZnO.....	55
II.2 Elaboration de nanopoudres par la voie Sol-Gel.....	57
II.2.1 Principe sol-gel.....	57
II.2.2 Voies du procédé Sol-Gel.....	57
II.2.3. Mécanismes réactionnels.....	58
II.2.4 La transition sol-gel.....	61
II.2.5 Cas du ZnO.....	62
II.2.6 Facteurs réactionnels.....	63
II.2.6.1. Paramètres influençant les réactions.....	63
II.2.6.2. Recuit thermique des nanoparticules.....	65
II.2.7. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	65
II.2.8 Elaboration de nanopoudres de ZnO pur.....	66
II.2.8.1 Les différentes étapes.....	66
II.2.8.2 Conditions expérimentales.....	68
II.2.8.2.1 Influence de la concentration.....	68
II.2.8.2.2 Influence de la température de gélification.....	69
II.2.8.2.3 Influence du temps de gélification.....	69
PARTIE B : Techniques expérimentales et méthodes analytiques.....	71
II.3.1 Appareillage analytique.....	71
II.3.1.1 Polluant.....	71
II.3.1.2 Les analyse.....	72
II.3.1.3 Dispositif d'irradiation photocatalytique.....	72
II.3.2 Techniques expérimentales.....	73
II.3.2.1 Préparation des solutions aqueuses du colorant.....	73

II.3.2.2 Préparation des solutions des mélanges colorant/sels.....	73
II.3.2.3 Variation de la valeur du pH initial.....	73
II.3.3 Protocole expérimentale.....	73
II.3.3.1 Etude d'adsorption.....	73
II.3.3.2 Etude de la dégradation photolytique (photolyse directe)	74
II.3.3.3 Etude de la dégradation photocatalytique.....	74
II.3.4 Spectre UV-Visible du Gentiane Violet (GV)	75
II.3.4.1 Mesure de la concentration du colorant en solution.....	75
PARTIE C : Techniques de caractérisation des nanopoudres de ZnO.....	77
II.4.1 Diffraction des rayons X.....	77
II.4.1.1 Appareillage.....	77
II.4.1.2 Calcul des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.....	79
II.4.1.3 Calcul de la taille des grains.....	80
II.4.2 Spectroscopie RAMAN.....	80
II.4.2.1 Principe de fonctionnement.....	81
II.4.2.2 Appareillage.....	82
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	84
II.4.4 Spectrophotomètre UV-Vis.....	86
Références bibliographiques « Chapitre II ».....	88

Chapitre III : Caractérisation de poudres de ZnO obtenues par SPVD et SG

Introduction.....	90
III.1 Caractérisation des Nanopoudres obtenues par la méthode sol-gel.....	91
III.1.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X	91
III.1.1.1 Effet des paramètres de préparation sur la poudre de ZnO-SG.....	93
III.1.1.1.1 Effet de la concentration des précurseurs sur la taille des grains.....	93
III.1.1.1.2 Effet de la température de gélification sur la taille des grains.....	96
III.1.1.1.3 Effet du temps de gélification sur la taille des grains.....	99
III.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	102
III.1.3 Caractérisations par spectroscopie Raman.....	103
III.1.4 Caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis.....	104
III.2 Caractérisation des Nanopoudres obtenues par la méthode SPVD.....	106
III.2.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X.....	106
III.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	109
III.2.3 Caractérisations par spectroscopie Raman.....	109

III.2.4 Caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis.....	111
III.3 Comparaison entre les Nanopoudres de ZnO-SG et ZnO-SPVD.....	112
III.3.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X.....	112
III.3.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	113
III.3.3 Caractérisations par spectroscopie Raman.....	113
III.3.4 Caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis.....	114
Références Chapitre III.....	116

Chapitre IV : Application des catalyseurs synthétisés dans le procédé de la photocatalyse

IV.1 Adsorption du colorant sur les semi-conducteurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD).....	118
IV.2 Classification et modélisation des isothermes d'adsorption.....	119
IV.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	119
IV.2.1.1 Isotherme de Langmuir.....	119
IV.2.1.2 Isotherme de Freundlich.....	123
IV.2.1.3 Isotherme de Temkin.....	125
IV.3.2 Classification des isothermes d'adsorption.....	126
Dégradation photocatalytique du colorant GV par ZnO-SG et ZnO-SPVD.....	128
IV.4 Expériences préliminaires.....	128
IV.4.1 Photolyse directe du colorant GV par l'Energie UV.....	128
IV.4.2 Equilibre d'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs.....	129
IV.5 Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV.....	130
IV.5.1 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant.....	131
IV.5.2 Taux de la décoloration photocatalytique du colorant.....	133
IV.6 Facteurs influençant la dégradation photocatalytique du GV.....	134
IV.6.1 Influence de la concentration initiale en colorant.....	134
IV.6.2 Influence du pH de la solution.....	138
IV.6.3 Influence de l'ajout du H ₂ O ₂	140
IV.6.4 Influence de l'ajout des ions HCO ₃ ⁻	141
IV.7 Conclusion.....	143
IV.7.1 Adsorption.....	143
IV.7.2 Photocatalyse.....	143
Références bibliographiques « Chapitre IV ».....	145
Conclusion générale.....	147
Publications	150

Liste des figures

Chapitre I	
Figure I.1 : Image SEM des nanostructures (0D)	01
Figure I.2 : Image SEM des nanofils (1D) de ZnO	02
Figure I.3 : Image SEM des nanostructures (2D) de ZnAlO	02
Figure I.4 : Image SEM des nanocomposites (3D) de ZnO	02
Figure I.5 : A ; évolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante. B ; variation théorique du gap calculée pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs.	04
Figure I.6 : Restructuration de surface du plan cristallin (1 0 0) du silicium.	05
Figure I.7: l'approche top-down et l'approche bottom-up.	08
Figure I.8 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.	10
Figure I.9 : Représentation des structures de ZnO : (a) hexagonal Würtzite B4, (b) cubique zinc blende B3 et (c) cubique rocksalt B1.	11
Figure I.10 : Structure cristalline de ZnO – structure Würtzite.	12
Figure I.11 : Distance entre plus proches voisins dans la structure Würtzite de ZnO.	13
Figure I.12 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par hybrid DFT.	14
Figure I.13 : Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b).	15
Figure I.14 : Variation du gap de ZnO avec la variation de taille des grains.	16
Figure 1.15 : Évolution annuelle du nombre de publications scientifiques relatif à la photocatalyse (au 25 avril 2018 - ISI Web of Knowledge).	19
Figure I.16 : Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+	20
Figure I.17 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume.	21
Figure I.18 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de ZnO.	23
Figure I.19 : Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.	23
Figure I.20 : influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction.	27
Figure I.21 : Structure chimique de l'azobenzène (un diazoïque).	32
Figure I.22 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	32
Figure I.23 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.	33

Figure I.24 : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).	33
Figure I.25 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	33
Figure I.26 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.	34
Figure I.27 : Structure chimique de l'orthonitrophénol.	34
Figure I.28 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse.	38
Figure I.29 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	40
Chapitre II	
Figure II.1 : Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique. (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France).	50
Figure II.2 : Le plus grand four d'Europe et sa capacité estimée à 1 MW.	51
Figure II.3 : Ensemble des miroirs formant le four.	51
Figure II.4 : Description des installations : façade Nord (à droite), le four solaire de 1MW, façade Sud (à gauche) les fours de 1.5, 2, 6 kW.	52
Figure II.5 : Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique. (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France).	54
Figure II.6 : Schéma du premier réacteur Solaire.	55
Figure II.7 : dépôts sur le filtre et sur le ballon après une manipulation de vapo-condensation.	56
Figure II.8 : Vue de nanopoudres collectées sur le filtre céramique nanoporeux à droite et par condensation sur le doigt froid à gauche.	56
Figure II.9 : Aspect de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD.	56
Figure II.10 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR) _n	59
Figure II.11 : Mécanismes d'alcoxolation des alcoxydes M(OR) _n .	60
Figure II.12 : Mécanismes d'oxolation des alcoxydes M(OR) _n .	60
Figure II.13 : Différentes étapes du procédé Sol-Gel.	61
Figure II.14 : Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres de ZnO par la voie sol-gel.	67
Figure II.15 : Schéma du cycle de calcination.	68
Figure II.16 : Organigramme de la procédure sol-gel présente les différentes étapes de la synthèse de de nanopoudres d'oxyde de zinc pur.	70
Figure II.17 : Structure chimique du violet de gentiane. Il s'agit ici du méthyle violet 10B.	71
Figure II.18 : Représentation schématique du photoréacteur	72
Figure II.19 : Spectre d'absorption UV-Visible du Gantian violet (GV) en solution aqueuse à différents milieux du pH. Condition : [colorant]= 10 mg L ⁻¹ .	75

Figure II.20 : Courbes d'étalonnage des quatre colorants obtenues par spectrophotométrie UV-Visible : ($[\text{Colorant}]_0 = 5 - 40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$).	76
Figure II.21 : Diffractomètre de type (Panalytical X'PERT PRO).	77
Figure II.22 : Schéma de principe du diffractomètre.	78
Figure II.23 : Spectre de diffraction des rayons X (XRD) par une poudre de ZnO Würtzite (carte JCPDS N ° 36-1451).	79
Figure II.24 : Diagramme énergétique des différentes transitions inélastique et élastique lors de l'analyse Raman. ν_0 est la fréquence d'excitation du laser et ν_{vm} est la fréquence de vibration de la molécule analysée.	81
Figure II.25 : Spectre de la diffusion Raman.	82
Figure II.26 : Spectre Raman des nanoparticules de ZnO.	82
Figure II.27 : Dispositif expérimental de l'appareillage (micro-Raman).	83
Figure II.28 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman (Renishaw).	83
Figure II.29 : a) Poire d'interaction et b) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon.	85
Figure II.30 : Microscope électronique à balayage (Hitachi, S-4800).	85
Figure II.31 . Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	86
Chapitre III	
Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par Sol-gel $C_{\text{AZ}}/C_{\text{AC}}=0,06$, $T^{\circ}\text{g}=130\text{C}^{\circ}$, $\text{tg}=6\text{h}$, $T^{\circ}\text{c}=500\text{C}^{\circ}$, $\text{tc}=4\text{h}$.	91
Figure III.2 : Evolution des spectres des diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par Sol-gel avec la variation de rapport $C_{\text{AZ}}/C_{\text{AC}}$	93
Figure III.3 : Evolution de la largeur et du décalage des pics de diffraction X en fonction de $C_{\text{AZ}}/C_{\text{AC}}$.	94
Figure III.4 : Evolution de la longueur de « a » et « c » en fonction du rapport $C_{\text{AZ}}/C_{\text{AC}}$.	95
Figure III.5 : Influence du rapport $C_{\text{AZ}}/C_{\text{AC}}$ sur l'évolution de la taille des grains.	96
Figure III.6 : Evolution des spectres des diffractogramme des rayons X des nanopoudres préparées à différentes températures de gélification.	96
Figure III.7 : Evolution de L'élargissement et du décalage des pics de diffraction des rayons X en fonction de Tg.	97
Figure III.8 : Influence de la Température de gélification sur l'évolution de la taille des grains.	98
Figure III.9 : Variation des paramètres « a » et « c » avec la variation de Tg.	98
Figure III.10 : Evolution de diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par Sol-gel en fonction de temps de gélification, $C_{\text{AZ}}/C_{\text{AC}}=0,06\%$, $T^{\circ}\text{g}=130\text{C}^{\circ}$, $T^{\circ}\text{c}=500\text{C}^{\circ}$, $\text{tc}=4\text{h}$.	99
Figure III.11 : Evolution des pics (100), (002), (101), (102), (110) et (103) en fonction du temps de gélification.	100

Figure III.12 : Effet de la variation du temps de gélification sur l'évolution de la taille des grains.	101
Figure III.13 : Effet de la variation de temps de gélification tg sur les paramètres de réseau "a" et "c".	101
Figure III.14 : Images par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de ZnO synthétisées par Sol-gel avec le temps de gélification 6h, 8h et 22h , $C_{AZ}/C_{AC}=0.06$, $T^{\circ}g=130C^{\circ}$, $T^{\circ}c=500^{\circ}C$, $t_c=4h$	102
Figure III.15 : Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de ZnO-SG avec $C_{AZ}/C_{AC}=0,06$, $T^{\circ}g=130C^{\circ}$, $T^{\circ}c=500^{\circ}C$, $t_c=6h$.	103
Figure III.16 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par voie sol-gel à différents temps de gélification 45min, 6h, 8h, 15h et 22h.	105
Figure III.17 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par voie sol-gel.	105
Figure III.18 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par SPVD.	107
Figure III.19 : pic (101) d'une poudre de ZnO préparée par SPVD.	107
Figure III.20 : Images par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de ZnO synthétisées par SPVD.	109
Figure III.21 : Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de ZnO synthétisées par SPVD.	110
Figure III.22 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par SPVD.	111
Figure III.23 : Spectres des diffractogramme des rayons X des nanopoudres comparaison entre les poudres de ZnO préparés par SG et SPVD.	112
Figure III.24 : Spectres Raman de ZnO-SPVD et ZnO-SG.	113
Figure III.25 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par Sol-gel et SPVD.	114
Figure III.26 : Elargissement du gap et discrétisation des niveaux électroniques d'un semiconducteur par effet de confinement quantique.	115
Chapitre IV	
Figure IV. 1 : Modélisation des isothermes d'adsorption sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD par l'équation de Langmuir: ($[Colorant]=5-20 \text{ mg L}^{-1}$, $pH= 6,1\pm 0,2$, $[Catalyseur]=1gL^{-1}$ et $T=25^{\circ}C$).	120
Figure IV.2 : Evolution de R_L en fonction de la concentration initial de chaque colorant en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG: ($[Colorant]=5-20 \text{ mg L}^{-1}$, $pH= 6,1\pm 0,2$, $[Catalyseur]=1g \text{ L}^{-1}$ et $T=25^{\circ}C$).	122
Figure IV.3 : Evolution de K_d en fonction de la concentration initial du colorant en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG: ($[Colorant]= 5-20 \text{ mg L}^{-1}$, $pH= 6,1\pm 0,2$, $[Catalyseur]= 1g \text{ L}^{-1}$ et $T= 25^{\circ}C$).	123
Figure IV.4 : Modélisation des isothermes d'adsorption sur le ZnO-SG et ZnO-SPVD par l'équation de Freundlich: ($[Colorant]= 5-20 \text{ mg L}^{-1}$, $pH= 6,1\pm 0,2$, $[Catalyseur]=1gL^{-1}$ et $T= 25^{\circ}C$).	124

Figure IV.5 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin sur le ZnO-SG et ZnO-SPVD: ([Colorant]= 5-20 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1g L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2 et T= 25°C).	126
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du colorant sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD: ([Colorant] ₀ = 5-20 mg L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L ⁻¹ et T= 25°C).	127
Figure IV.7: Cinétique de la décoloration du colorant par la photolyse directe sous l'irradiation UV: ([Colorant] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m ⁻²).	129
Figure IV.8 : Taux d'adsorption de colorant étudié sur les deux catalyseurs ZnO-SG et ZnO-SPVD: ([Colorant] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1 g L ⁻¹ et T= 25°C).	130
Figure IV.9 : Evolution de la concentration de GV en présence de ZnO-SG et ZnO-SPVD: ([Colorant]= 10mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1g L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m ⁻²).	131
Figure IV.10: Représentation de Ln (C ₀ /C _t) en fonction du temps d'irradiation : ([Colorant]= 10 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1g L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m ⁻²).	132
Figure IV.11 : Evaluation du taux de décoloration du colorant étudié en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG : ([Colorant]= 10 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1 g L ⁻¹ , T= 25°C, I= 60 W m ⁻² , pH= 6,1±0,2 et temps de contact = 45 min).	133
Figure IV.12 : Influence de la concentration initiale du colorant étudié en présence des catalyseurs ZnO-SPVD et ZnO-SG sur la constante de vitesse de dégradation du colorant: ([Colorant]= 5-20 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1 g L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m ⁻²).	135
Figure IV.13 : Tracé de 1/k _{app} en fonction de la concentration initiale pour le colorant en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG: ([Colorant]= 5-40 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1g L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m ⁻²).	137
Figure IV.14: Evolution de la constante cinétique apparente k _{app} de la dégradation photocatalytique de colorant en fonction du pH initial de la solution en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG. En insertion : Evolution des quantités adsorbées du colorant en fonction du pH ([Colorant] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1g L ⁻¹ et T= 25°C).	139
Figure IV.15: Evolution de la constante cinétique apparente k _{app} de la dégradation photocatalytique de colorant en fonction de la concentration de H ₂ O ₂ en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée Q _{ads} de colorant en fonction de la concentration de H ₂ O ₂ : ([Colorant] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1 g L ⁻¹ , pH= 6,1±0,2 et T=25°C).	140
Figure IV.16: Influence de HCO ₃ ⁻ sur la dégradation photocatalytique du colorant en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG. Insertion : Evolution de la quantité adsorbée Q _{ads} de colorant en présence ou en absence de HCO ₃ ⁻ : ([Colorant] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , [Catalyseur]= 1 g L ⁻¹ , pH≈ 8,3 et T= 25°C).	142

Liste des tableaux

Chapitre I	
Tableau I.1: Données cristallographiques des différentes structures de l'oxyde de zinc	11
Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques de ZnO.	12
Tableau I.3 : Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de Zinc à structure hexagonale	20
Tableau I.4 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques.	26
Tableau I.5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.	33
Chapitre II	
Tableau II.1 : Paramètres influençant le processus de polymérisation sol-gel.	64
Tableau II.2 : Les paramètres physiques et chimiques des précurseurs chimiques utilisés.	66
Tableau II.3 : Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO. Influence de la variation du rapport C_{AZ}/C_{AC} .	68
Tableau II.4 : Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO. Influence de la température de gélification.	69
Tableau II.5 : Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO. Influence du temps de gélification.	69
Chapitre III	
Tableau III.1 : comparaison des principales raies de diffraction ZnO sol-gel avec JCPDS N°36-1451.	92
Tableau III.2 : Valeur moyenne de la taille des cristallites de ZnO-SG.	92
Tableau III.3 : Influence de la variation du rapport des précurseurs sur les propriétés des poudres.	95
Tableau III.4 : Effet de la température de gélification sur les propriétés des nanopoudres.	99
Tableau III.5 : Effet de la température de gélification sur les propriétés des nanopoudres.	101
Tableau III.6 : Les nombres d'onde (en cm^{-1}) des spectres Raman du premier et du second ordre observés dans les poudres de ZnO préparé par sol-gel.	104
Tableau III.7 : Énergie de gap optique des nanopoudres de ZnO et leur longueur d'onde associée.	106
Tableau III.8 : comparaison des principales raies de diffraction ZnO-SPVD avec la référence.	108
Tableau III.9 : paramètres cristallins de ZnO-SPVD.	108
Tableau III.10 : Valeur moyenne de la taille des cristallites de ZnO-SPVD.	108

Tableau III.11 : Les nombres d'onde (en cm^{-1}) des spectres Raman du premier et du second ordre observés dans les poudres de ZnO préparé par SPVD.	111
Tableau III.12 : Comparaison des positions des pics les plus intenses de ZnO-SG et ZnO-SPVD.	112
Tableau III.13 : comparaison des paramètres cristallins des deux méthodes.	113
Tableau III.14 : L'énergie de la bande interdite E_g de ZnO-SG et ZnO-SPVD.	115
Chapitre IV	
Tableau IV.1 : Les constantes K_L et Q_{max} de Langmuir, pour les deux catalyseurs (ZnO-SG et le ZnO-SPVD).	120
Tableau IV.2: Valeurs de facteur de séparation (R_L) à des concentrations initiales maximales (20 mg L^{-1}) sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD.	121
Tableau IV.3 : Les constantes K_f et $1/n$ de Freundlich, pour les deux catalyseurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD).	124
Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Temkin pour le colorant sur les deux catalyseurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD) à $T= 25^\circ\text{C}$.	126
Tableau IV.5 : Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation du colorant GV en présence de ZnO-SG et ZnO-SPVD par le procédé photocatalytique : ([Colorant]= 10 mg L^{-1} , [Catalyseur]= 1 g L^{-1} , $\text{pH}= 6,1\pm 0,2$, $T= 25^\circ\text{C}$ et $I= 60 \text{ W m}^{-2}$).	132
Tableau IV.6: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood et de Langmuir pour les deux catalyseurs (ZnO-SPVD et ZnO-SG).	137

Liste des acronymes

Acronyme	Signification
AC	Acide citrique
AZ	Acétate de Zinc
DRX	Diffraction des Rayons X
FWHM	Full Width Half Maximum
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
SEM	Scanning Electron Microscopy
MEB	Microscope Electronique à Balayage.
SG	(Sol-Gel) : Procédé chimique
SPVD	(Solar Physical Vapor Deposition) : Procédé de vaporisation-condensation utilisant le rayonnement solaire concentré.
ZnO-SG	ZnO préparé par Sol-Gel.
ZnO-SPVD	ZnO préparé par Solar Physical Vapor Deposition.
GV	Gentiane Violet
pH	Potentiel Hydrogène
TiO ₂	Dioxyde de Titane
ZnO	Oxyde de zinc

Liste des symboles

Symbole	Description	Unité
a, b, c	Paramètre de maille	[Å]
β	Largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense	[rad]
dhkl	Distance interréticulaire	[Å]
E _g	Energie de gap de la bande interdite	[eV]
h	Constante de Planck (h = 6,6261.10 ⁻³⁴ J.s)	[J.s]
hkl	Indice de Miller	[Å]
k	Constante de photodégradation	[s ⁻¹]
θ	Angle de diffraction de Bragg	[°]
λ	Longueur d'onde	[nm]
ε	Coefficients d'absorption molaire	[L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
C _o	Concentration initiale du colorant	[mg L ⁻¹]
C _t	Concentration du colorant en solution à l'instant t	[mg L ⁻¹]
R	Rendement d'élimination	[%]
I	Intensité lumineuse	[mW cm ⁻²]
Q _{ads}	Quantité adsorbée au temps t	[mg g ⁻¹]
V	Volume de la solution	[L]
m	Masse d'adsorbant	[g]
C _e	Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption	[mg L ⁻¹]
R	Rendement d'adsorption du substrat sur le catalyseur	[%]
k ₁	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre	[min ⁻¹]
k ₂	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre	[g mg ⁻¹ min ⁻¹]
ΔH	Variation de l'enthalpie du système	[KJ mol ⁻¹]
ΔS	Variation de l'entropique du système	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
ΔG	Energie libre molaire de réaction	[J mol ⁻¹]
K _d	Constante de distribution de sorption [K _d = Q _e /C _e]	
R	Constante des gaz parfaits [R=8, 314 J mol ⁻¹ K ⁻¹]	
T	Température	[K°]
K _L	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir	
K _f	Constante de Freundlich	[L kg ⁻¹]

1/n	Facteur d'hétérogénéité	
ΔQ	Variation d'énergie d'adsorption	[J mol ⁻¹]
KT	Constante de Temkin	[L mg ⁻¹]
θ	Degré de recouvrement d'adsorption	
Q _{max}	Capacité maximale d'adsorption	[mg g ⁻¹]
K _E	Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant	[L mg ⁻¹]
V	Vitesse de dégradation photocatalytique	[mg L ⁻¹ min ⁻¹]
k _{app}	Constante apparente de dégradation photocatalytique	[min ⁻¹]
t	Temps	[min]
R ₂	Coefficients de corrélation	
k _r	Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique	[mg L ⁻¹ min ⁻¹]
K _{LH}	Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation	[L mg ⁻¹]
t _{1/2}	Temps de demi-vie de la réaction photocatalytique	
k ₀	Constante indépendant de la température	[min ⁻¹]
E _a	Energie apparente d'activation de la réaction de dégradation	[J mol ⁻¹]
A	Constante de fréquence	-

Introduction générale

Introduction générale

Depuis trentaine d'années, la conception et le développement de matériaux structurés à l'échelle submicronique ont permis des avancées considérables dans le domaine des nanotechnologies. En effet, les nanomatériaux présentant des propriétés connues ont été améliorés et des propriétés nouvelles sont apparues dès que l'on a diminué les « tailles de grains » des matériaux. Les nanomatériaux ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application. Parmi divers nanomatériaux semi-conducteurs, l'oxyde de zinc würtzite (ZnO) est un semi-conducteur natif distinctif avec une large bande interdite directe (3,37 eV) et une énergie de liaison de l'exciton élevée (60 meV) à température ambiante avec une excellente stabilité chimique [1,2]. Il a une structure hexagonale avec des paramètres de réseau de $a=b=3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,206 \text{ \AA}$ [3,4]. Pour cette raison, le ZnO est utilisé dans plusieurs applications telles que l'émission de rayons ultraviolets (UV), les dispositifs piézoélectriques, les capteurs de produits chimiques et de gaz, les transistors, les cellules solaires, les catalyseurs et dans la spintronique[5,6]. Les propriétés photocatalytiques de ZnO ont été également largement étudiées [7,8]. De la photoréponse rapide à la bonne photoélectricité aux propriétés de conversion, le ZnO présente des propriétés photocatalytiques élevées. Efficacité de la décomposition des polluants organiques dans l'eau. De plus, contrairement aux autres semi-conducteurs, le ZnO n'est pas toxique, à faible coût, et apte à travailler à la lumière solaire comme source d'énergie, ce qui en fait un candidat idéal pour des applications pratiques sur des traitements environnementaux.

Cette thèse développe d'une part l'étude de la synthèse des nanostructures de ZnO par deux méthodes de synthèse : une méthode chimique : le sol-gel (ZnO-SG) et une méthode physique : la technique de Sublimation-Condensation (ZnO-SPVD); et d'autre part, à corréliser les efficacités photocatalytiques avec les propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés dans le but de définir de nouveaux catalyseurs performants.

Cette thèse est organisée en quatre parties qui reprennent les problématiques énoncées ci-dessus. La première partie est une étude bibliographique, la deuxième partie expose les techniques et méthodes expérimentales mises en œuvre, la troisième partie présente les résultats des nanopoudres obtenues, qui inclut la discussion. Et la quatrième partie présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'application des catalyseurs obtenus dans le procédé photocatalytique, qui inclut la discussion.

Le premier chapitre est une revue bibliographique concernant les nanomatériaux et leurs propriétés et applications et nous avons présenté les propriétés les plus importantes de

l'oxyde de zinc telles que : la structure, les propriétés optiques, chimiques, électriques, ect... Enfin, un rappel bibliographique sur la photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux polluées a été présenté.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des deux méthodes d'élaborations des nanopoudres utilisées dans cette étude, (SPVD et Sol-Gel). Puis, la présentation du protocole mis en œuvre pour définir les conditions de mesures photocatalytiques des catalyseurs sous rayonnement UV/visible. Enfin, les techniques d'analyse utilisées pour les caractériser telles que la DRX, MEB, RAMAN et UV- visible ont été décrites.

Le troisième chapitre se divise en trois parties, dans les deux premières parties, nous présentons et discutons, en détail, nos résultats de caractérisation des nanopoudres de ZnO-SG et ZnO-SPVD obtenues, en vue d'optimiser les conditions de synthèse. La troisième partie est consacrée à la comparaison entre ces différents résultats pour définir le meilleur catalyseur.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude approfondie de l'efficacité photocatalytique des deux catalyseurs obtenus (ZnO-SG et ZnO-SPVD) pour l'élimination d'un colorant choisi comme polluant modèle (Gentiane Violet). Les colorants triphényle-méthane sont connus pour être parmi les substrats les plus toxiques et cancérigènes. La toxicité de ces colorants est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique. Selon la DEPA (Département d'Études des Pays Anglophones, 2000), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant dans l'eau potable. Avant de procéder à la photocatalyse, une étude préliminaire de l'adsorption du colorant sur la surface des deux catalyseurs a été réalisée. Cette étude est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ainsi que la détermination de la capacité et le type d'adsorption pour chaque catalyseur. Ensuite, nous présentons les résultats de la dégradation du colorant Gentiane Violet par le procédés photocatalytiques en présence des irradiation UV/Visible, avec une détermination des facteurs influençant le processus de dégradation de ce colorant, tel que la concentration du photocatalyseur et sa nature, le pH initial de la solution du polluant, la température du milieu, la concentration en oxydant (H_2O_2) et l'addition du sels à différentes concentrations ($NaHCO_3$). Cette étude paramétrique vise la détermination des conditions optimales de la décoloration.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce travail.

Références bibliographiques «Introduction générale»

- [1] Z.L. Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, Mater. Today 7 (2004) 26–33.
- [2] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, *Nanotubes and Nanowires, The RSC Nanoscience and Nanotechnology Series*, Royal Society of Chemistry, London, UK, (2005).
- [3] Z. Fan, J.G. Lu, *Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties*, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 1561–1573.
- [4] D. Sharma, S. Sharma, B.S. Kaith, J. Rajput, M. Kaur, *Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method*, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 9661–9672.
- [5] A. Eftekhari, F. Molaei, H. Arami, *Flower-like bundles of ZnO nanosheets as an intermediate between hollow nanosphere and nanoparticles*, Mater. Sci. Eng. A 437 (2006) 446–450.
- [6] H. Cheng, J. Cheng, Y. Zhang, Q.-M. Wang, *Large-scale fabrication of ZnO micro-and nano-structures by microwave thermal evaporation deposition*, J. Cryst. Growth 299 (2007) 34–40.
- [7] S. Bhatia, N. Verma, *Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects*, Mater. Res. Bull., 95 (2017) 468-476.
- [8] J.R. Torres-Hernández, E. Ramírez-Morales, L. Rojas-Blanco, J. Pantoja Enriquez, G. Oskam, F. Paraguay-Delgado, B. Escobar-Morales, M. Acosta-Alejandro, L.L. Díaz-Flores, G. Pérez-Hernández, *Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu*, Mater. Sci. Semicon. Proc., 37 (2015) 87-92.

Chapitre I

Étude bibliographique

I. 1. Les nanomatériaux

Le terme nanomatériaux peut être associé à plusieurs mots, parmi lesquels clusters, agrégats, cristallites quantiques, nanocomposites, matériaux divisés, poudres ultrafines ou nanophases. Les nanomatériaux sont des "matériaux avancés". En ce qui concerne les poudres ultrafines (appelés "nanopoudres"), qui nous intéressent plus particulièrement, la taille des grains est réduite à quelques nanomètres. Cette très fine taille leur confère des propriétés améliorées ou spécifiques dans les domaines : physiques, optiques, électrique, mécaniques, magnétiques, etc.... Les nanomatériaux sont considérés comme de nouvelles substances chimiques, Ils peuvent se présenter sous forme de particules, de fibres ou tubes, de couches minces ou comme constituants structurels.

I. 1.1 Formes des nanomatériaux

Quatre familles décrivent les nanomatériaux, selon leurs formes dimensionnelles [1,2]

- **Nanomatériaux de dimension 0 (0D)** : dont aucune des trois dimensions n'est supérieure à 100 nm, ce sont des nanomatériaux ayant une forme dispersée, aléatoire ou organisée, par exemple les poudres fine dont les grains sont quasiment sphériques.

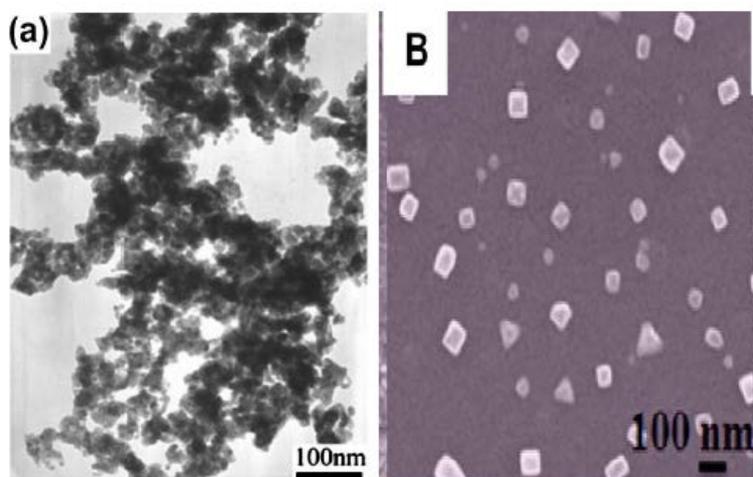


Figure I.1 Image SEM des matériaux nanostructures (0D) [3,2].

- **Nanomatériaux de dimension 1 (1D)** Si l'une des dimensions est supérieure au micromètre (poudre fine dont les grains monocristallins sont des bâtonnets), on a un nanomatériau à 1 dimension.

- **Nanomatériaux de dimension 2 (2D)** : deux des dimensions sont supérieures à 100nm : Si le matériau se présente sous forme de précipités en plaquettes minces, c'est un nanomatériau à 2 dimensions.

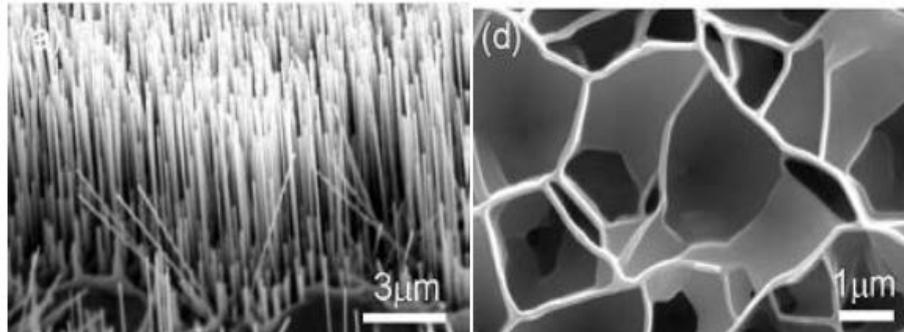


Figure I.2 Image SEM des nanofils (1D) de ZnO [4]

Figure I.3 Image SEM des nanostructures (2D) de ZnAlO [4]

- **Nanomatériaux de dimension 3 (3D)** : les trois dimensions sont supérieures à 100nm. Les nanoparticules ou les nano-objets sont incorporés entre eux pour former une nouvelle matrice bien organisée et fréquente ou aléatoire ; ce qui permet de modifier leurs propriétés, mécaniques, optiques, magnétiques, etc., et donc cette matrice peut apporter une nouvelle fonctionnalité. Ils sont appelés les nano-composites.

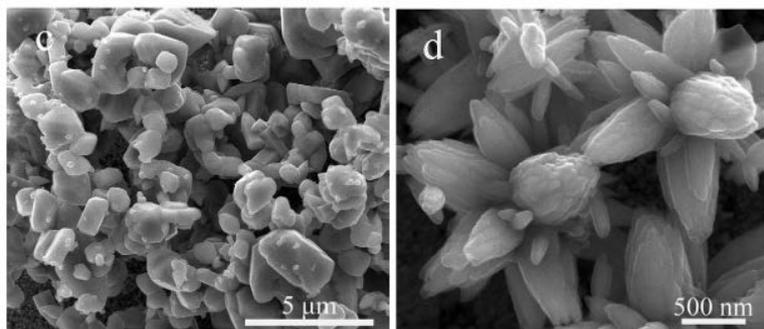


Figure I.4 Image SEM des nanocomposites (3D) de ZnO [5]

I. 1.2 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimies particulières [6], cela est dû aux deux facteurs ; le premier : une surface relative par unité de masse beaucoup plus importante, À l'échelle nanométrique, cela signifie que la proportion d'atomes à la surface

augmente par rapport à ceux de l'intérieur, donc, les atomes à la surface se comportent alors différemment et sont en général plus réactifs car ils ne sont pas complètement entourés d'atomes ou de molécules. Cela explique que les objets nanométriques ont souvent des propriétés chimiques, électriques, magnétiques différentes de celles des objets de même nature, lorsqu'ils sont macro ou microscopiques.

Le deuxième facteur: une prédominance des effets quantiques (confinement quantiques), ce qui signifie que les principes de la chimie et la physique classique des matériaux solides doivent être remplacés par des approches quantiques fondées sur les interactions entre les molécules et les atomes et leurs dimensions individuelles, qui sont responsables de la stabilité, de l'arrangement et de la fonction des nanomatériaux.

Dans ces conditions, il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

I. 1.2.1 Confinement quantique

La propriété qui a suscité le plus vif intérêt de la communauté scientifique est la possibilité de changer la largeur de bande d'énergies interdites E_g (Gap), c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) remplie d'électrons et la bande de conduction (BC) vide, par changement de la taille.

Par exemple, dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron (e^-) de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) par absorption d'un photon d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), créant un trou (h^-) dans la bande de valence (BV). Ressentant la présence de charge de l'autre, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment en raison de l'interaction coulombienne. Ils forment ainsi un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou. Cette paire électron (e^-) - trou (h^+) possède une énergie légèrement inférieure à la bande de conduction (BC).

En même temps, sa fonction d'onde est étendue sur une région large, c'est-à-dire que son rayon est très grand car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et la constante diélectrique est grande [7,8].

La diminution de la taille de la particule à quelques (nm), conduit à la situation atypique que l'exciton - électron (e^-) trou (h^-)- est plus grand que les dimensions du nano-objet. Pour pouvoir « entrer » dans le nano-objet, les porteurs de charge doivent accepter une énergie

cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du « gap » et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes. Ce phénomène est appelé **confinement quantique** (quantum size effect) [9]. En raison de cette diminution de la taille, la structure énergétique passe d'une structure en bandes à une structure en niveaux discrets.

I. 1.2.2 Gap des nanocristaux

L'augmentation du gap est parmi les caractéristiques importantes des nanocristaux lorsque leur taille diminue (figure I.5 A). Il a été démontré expérimentalement que le gap dépend de la taille, par des caractérisations optiques et électriques [10,11,12].

Le gap d'un nanocristal est relié à celui du cristal massif par la relation [13,14] :

$$E_g(\text{nano}) = E_g(\text{massif}) + E_{\text{puit}} + E_{\text{coul}} \quad (\text{I.1})$$

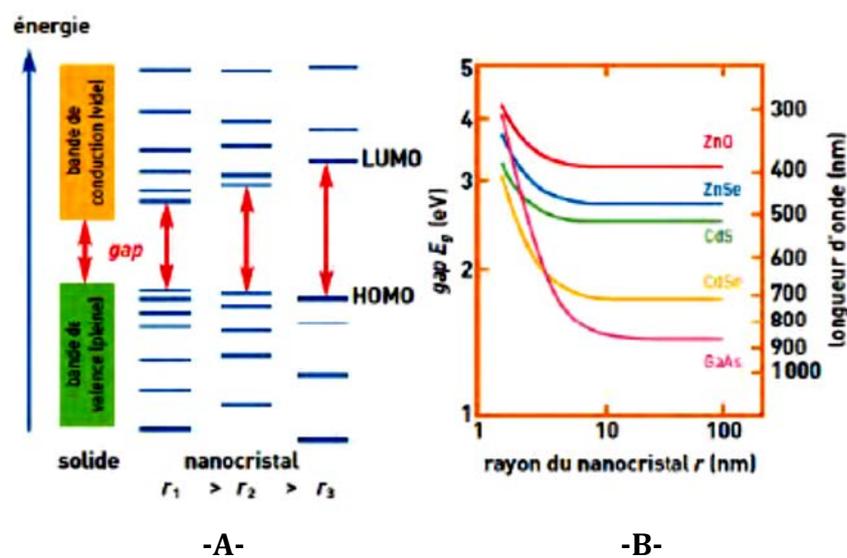


Figure I.5 : A ; évolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante. **B** ; variation théorique du gap calculée pour des nano cristaux de différents semi-conducteurs [15].

I. 1.2.3 Taille des grains et énergie de surface

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci signifie que la fraction des atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. Ce caractère implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.

Cette énergie de surface élevée conduit à une relaxation de surface, c'est-à-dire que, les atomes en surface se réorganisent afin de réduire l'énergie globale du système. Cette relaxation conduit à une modification des paramètres cristallins. Il est possible aussi que la particule change sa structure cristalline, par exemple, la structure de titanate de baryum (BaTiO_3) changera : d'une maille tétragonale à une maille orthorhombique lorsque la taille des particules devient inférieure à 5 nm ^[16].

Un autre comportement sera à l'origine de la réduction de l'énergie de surface, c'est la combinaison des atomes de surface entre eux lorsqu'ils ont des liaisons libres plus importantes par rapport aux atomes de l'intérieure, ce qui conduit à une restructuration de surface (figure : I.6).

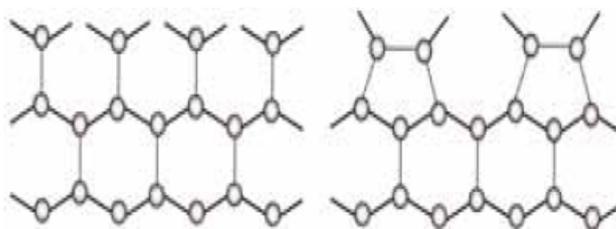


Figure I.6 Restructuration de surface du plan cristallin (1 0 0) du silicium.
à gauche : surface originale ; à droite : surface modifiée ^[16]

Lorsque les nanoparticules sont présentes dans un milieu, des phénomènes supplémentaires peuvent se dérouler, parmi eux, l'agglomération ^[16]. Le phénomène d'agglomération consiste à la création de liaisons physiques ou chimiques entre les particules. L'intensité de ces liaisons dépend fortement de la taille des particules liées entre elles, plus elles ont de petites tailles, plus leur interaction est forte. À partir de cette force d'interaction, on peut différencier entre les agrégats et les agglomérats ^[17]: un agglomérat est une association de particules unies par des forces faibles de diverse nature (Van der Waals, électrostatique, de capillarité.....). Un agrégat est une association de particules où l'intensité des forces est beaucoup plus importante que dans les agglomérats, de sorte qu'il devient difficile de séparer les particules du constituant.

D'autre part l'énergie de surface élevée peut aussi faciliter la diffusion des impuretés chimiques et des défauts cristallins vers l'interface, également elle peut fournir l'énergie nécessaire pour changer spontanément les directions de polarisation des nanoparticules

ferromagnétiques. Elle devient paramagnétique, même à des températures très inférieures à la température de Curie [16].

I. 1.3 Application des nanomatériaux

Le développement des nanomatériaux ou bien, des nanotechnologies représente actuellement un des domaines les plus actifs à travers le monde. L'application dans le domaine pharmaceutique où de traitement de cancer (Drug delivery and cancer treatment) sont des exemples de l'application réaliste des nanotechnologies.

Quelques applications des nanocristaux semi-conducteurs dans la recherche et la technologie sont exposées ci-après :

- **Nanocristaux dans des systèmes émetteurs de lumière**

Des LEDs à base des composites polymère/nanocristaux font l'objet de recherches poussées ces dernières années. Les nanocristaux semi-conducteurs luminescents ont été incorporés avec succès dans des films minces de polymères utilisés pour la fabrication des LEDs [18]. L'avantage de ces composites réside dans le fait que la luminescence des nanocristaux devient meilleure. De plus, il y a la possibilité de contrôler la couleur émise par un choix adéquat de la taille des nanocristaux. Le polymère PPV joue le rôle de conducteur de trous facilitant ainsi l'injection de ces derniers dans le nanocristal [19]. Un bon rendement d'électroluminescence et un spectre d'émission étroit sont obtenus par l'application d'une différence de potentiel allant de 4 à 10 V sur une structure en multicouches constituée d'une séquence ITO/PPV/nanocristaux/Al [20].

- **Nanocristaux pour la biologie**

L'exploitation des propriétés optiques des nanocristaux, pour les applications dans les domaines de la biologie et de la médecine est d'actualité dans le monde médical [21]. Récemment, la possibilité d'utiliser les nanocristaux semi-conducteurs comme marqueurs fluorescents dans les expériences d'imagerie en biologie a été démontrée en attachant la structure coeur/coquille de CdSe/CdS et CdSe/ZnS à l'ADN [22,23]. Les nanocristaux semi-conducteurs sont photostables et ont un spectre d'émission symétrique large ou étroit selon la taille des nanocristaux lorsqu'ils sont excités d'une manière continue proche du seuil d'absorption. Ainsi, plusieurs couleurs peuvent exister simultanément lorsqu'on excite par une seule lumière (une seule longueur d'onde). Le codage optique multi couleurs pour des

tests biologiques a été prouvé en utilisant des microsphères de polymères avec une combinaison identifiable spécifique de nanocristaux CdSe/ZnS de différentes tailles [24].

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'effet de la taille des grains nanométrique se traduit par un phénomène superplasticité. Comme exemple, les nanocristallins de cuivre obtenu par un laminage à froid présentent un allongement extrêmement important (plus de 5.000%) [25]. Les nanoparticules d'Or, d'Argent qui sont utilisés surtout pour leurs propriétés antimicrobiennes [26]. Des nanofils d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, pourraient être utilisés dans le transport des électrons en nanoélectroniques.

I. 1.4. Méthodes de synthèse des nanomatériaux

I. 1.4.1. Concept des méthodes : ascendante «Bottom-up» et descendante «Top-down»

Les nanomatériaux sont l'élément le plus important de la technologie moderne. Cette importance est due à leur comportement, qui ne dépend pas seulement de leurs compositions, mais aussi de leurs : structure, phase, forme, taille, taille de grains pour les systèmes massifs et degré d'agglomérations de particules pour les systèmes dispersés.

Plusieurs méthodes physiques et chimiques sont mises en œuvre. Celles-ci sont classées selon deux voies opposées, la méthode ascendante « *Bottom-up* » ou la méthode descendante « *Top-down* » [27].

Par l'approche **ascendante** « *Bottom-up* », qui signifie « **je construis** », consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Ces nanomatériaux sont ensuite utilisés directement ou servent comme mailles élémentaires pour créer des structures hiérarchiques plus compliquées que les premières ; c'est ce qu'on nomme l'assemblage et l'auto-assemblage [28,29]. L'assemblage et/ou l'auto-assemblage ou bien l'organisation des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue à partir des interactions spécifiques entre les particules chimiques (électrons, atomes, molécules, ect... d'une façon précise et contrôlée permettant de produire des matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée [30].

Dans l'approche descendante (top-down) ou « je fractionne », une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [31], c'est la voie qu'a suivi l'électronique depuis 30 ans. Ces méthodes sont essentiellement fondées sur

l'application de sollicitations mécaniques dites sévères : chocs violents, fortes déformations, broyage mécanique, cisaillement, etc.

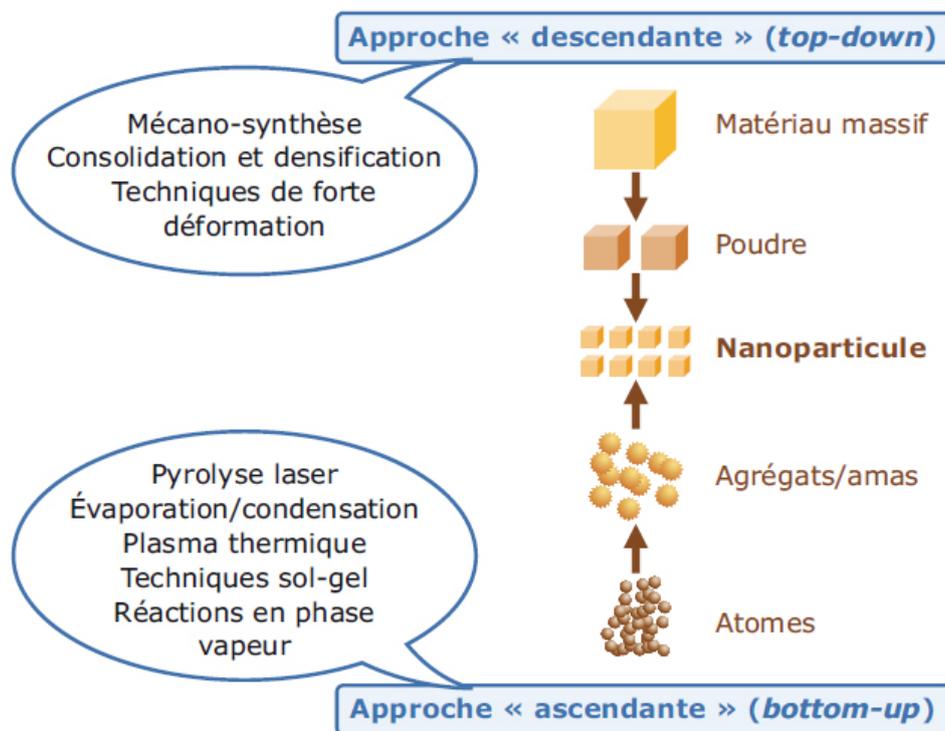


Figure I.7: l'approche top-down et l'approche bottom-up.

On peut regrouper Les procédés de synthèse selon les différents mécanismes responsables de leur formation ^[17]: les procédés par voie chimiques, les procédés par voie physiques et les procédés par voie mécaniques. Nous utilisons ici les deux premières approches.

I. 1.4.2 Procédés par voie physique

- L'évaporation/condensation
- L'ablation laser pulsée.
- Les flammes de combustion.
- La pyrolyse laser.
- Les micro-ondes.
- L'irradiation ionique ou électronique.
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (*Physical Vapor Deposition*).

I. 1.4.3 Procédés par voie chimique

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition).
- Les réactions en milieu liquide : la décomposition catalytique, Co-précipitation chimique, synthèse hydrolytique pulvérisée, synthèse hydrothermique.
- Les réactions en milieu solide.
- Les techniques sol-gel.

I. 1.4.4 Procédés par voie mécanique

- Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse.
- La consolidation et la densification.
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

I.2. Propriétés générales du ZnO

Dans cette partie nous allons évoquer et brièvement, un état de l'art des propriétés structurales, optiques et électroniques de l'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc ZnO, est un matériau non toxique et abondant sur Terre à l'état naturel (Figure I.8.). Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à 250 Mt et une production mondiale d'environ 11 Mt/an [32].

Il présente un ensemble des propriétés qui ont fait de lui un bon candidat pour de nombreuses applications optoélectronique dans l'UV (diodes UV, lasers ...). Il peut également trouver des applications en photocatalyse, pour la dépollution d'eau et entant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN, ou comme matériau piézoélectrique, ainsi que d'autres utilisations très variées.



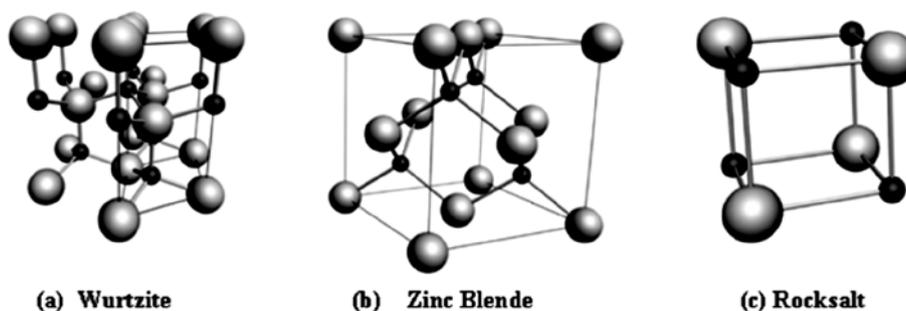
Figure I.8 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel

I.2. 1. Propriétés cristallographiques et morphologique du ZnO

Dans son état naturel ZnO cristallise selon le groupe d'espace P63mc dans une structure hexagonale de type « Würtzite » (tableau I.1). Cet oxyde binaire se présente sous la forme d'une poudre blanche voir légèrement jaunâtre. Ce composé possède également deux autres formes allotropiques : La structure de type blende qui ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques, et la structure de type rocksalt (NaCl) ne peut être obtenue qu'à des pressions relativement élevées.

Tableau I.1: Données cristallographiques des différentes structures de l'oxyde de zinc

type de ZnO	Groupe d'espace	Maille élémentaire	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques (x ; y ; z) – positions Wyckoff	Nombre de motifs (Z)
Wurtzite	P63mc	Hexagonale	a = 3,250 c = 5,207	Zn (0,3333 ; 0,6667 ; 0) – 2b O (0,3333 ; 0,6667 ; 0,3821) – 2b	2
Blende	F-43m	Cubique	a = 4,629	Zn (0 ; 0 ; 0) – 4a O (0,25 ; 0,25 ; 0,25) – 4c	4
Rocksalt	Fm-3m	Cubique	a = 4,270	Zn (0 ; 0 ; 0) – 4a O (0,5 ; 0,5 ; 0,5) – 4b	4

**Figure I.9** – Représentation des structures de ZnO : (a) hexagonal Wurtzite B4, (b) cubique zinc blende B3 et (c) cubique rocksalt B1^[33].

I.2. 1.1. La phase Wurtzite du ZnO

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite, Cette structure est constituée de couches d'atomes de Zinc en alternance avec des couches d'oxygène O₂ (Figure I.10). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par: a=b=3,2499, c=5,2060 Å, α=β=90° et γ=120° ^[34]. Le volume de la maille élémentaire est de 47,58 Å³.

La maille élémentaire de l'oxyde de zinc (Figure I.10) présente deux motifs de ZnO par maille avec un taux de remplissage de 48% du crystal, laissant des espaces vides entre les atomes de la maille de rayon 0,95 Å. Ce caractère permet de doper l'oxyde de zinc par différents éléments, par exemple, Co, Al, Mn, In, V..., même dans certaines conditions les atomes en excès de zinc (Zn) peuvent occuper ces vides en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux

phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [35].

Les positions des atomes dans la maille sont :

- Pour les ions de Zinc (Zn^{2+}) : 0, 0,0 (et ses équivalents) et $1/2, 2/3, 1/2$ à l'intérieure de la maille.
- Pour les ions d'oxygènes (O^{2-}) : 0, 0, $3/8$ (et ses équivalents) et $1/2, 2/3, 7/8$ à l'intérieure de la maille.

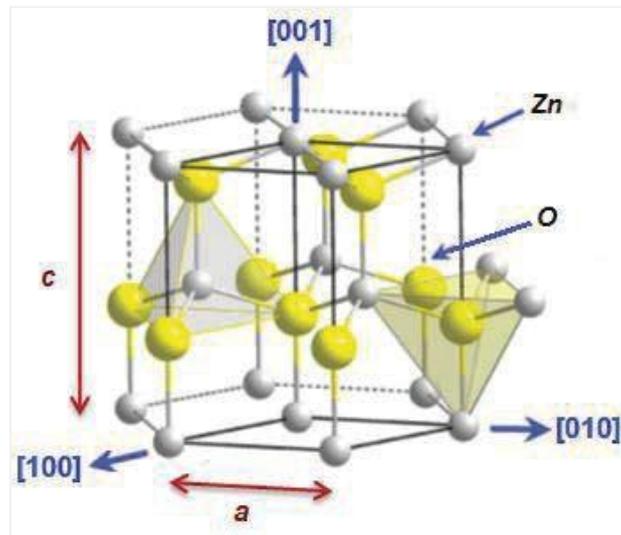


Figure I.10 Structure cristalline de ZnO – structure Würtzite [36].

Dans une structure würtzite idéale, le rapport c/a vaut $\approx 1,6024$ et $\mu = 0,382$. Ces deux constantes c et μ déterminent la position relative des sous-réseaux des ions Zn^{+2} et O^{-2} .

Donc μ correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux, et il est défini par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} \quad (\text{I.2})$$

Tableau I.2 Caractéristiques cristallographiques de ZnO.

$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	μ	ρ (g/cm ³)	Référence
0,32495	0,52069	1,6024	0,3821	5,675	[37]

La structure du cristal de ZnO appartient au groupe de symétrie $c6v4(P63mc)$. Cette structure permet à ZnO d'avoir des propriétés piézoélectriques, d'où la polarisation du matériau quand il est soumis à une contrainte.

La distance entre, les ions (Zn^{2+}) et (O^{2-}), les plus proches voisins, à 295K, suivant l'axe C (0001), sont $d_1=1,988$ et $d_2=0,65$ Å, et dans les positions tétraédrique est $d_3= 1,974$ Å (figure I.11).

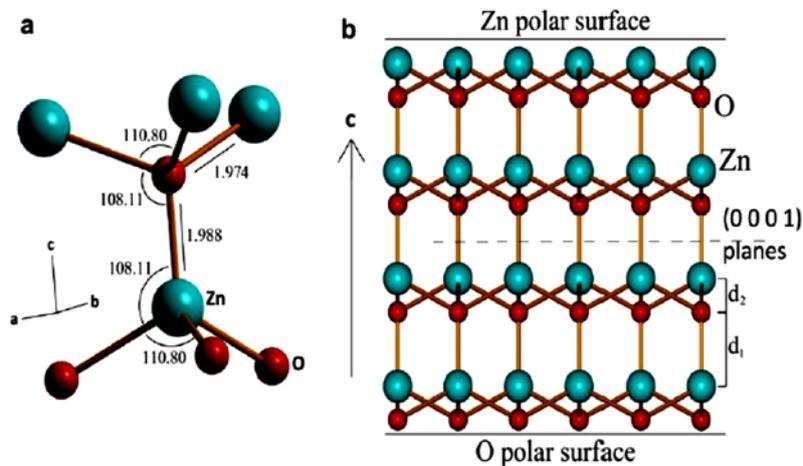


Figure I.11 Distance entre plus proches voisins dans la structure Würtzite de ZnO [38].

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.3)$$

I.2. 2. Les propriétés optiques

I.2. 2.1. Structure des bandes d'énergie

La structure électronique de bande d'énergie de l'oxyde de zinc a fait l'objet de différentes études en utilisant des approches théoriques et expérimentales [39,40].

La structure électronique de bande d'énergie du ZnO comporte une bande de valence composée essentiellement d'états $2P$ de l'oxygène et d'une bande de conduction constituée d'états $4S$ de zinc, les deux se trouvent au centre de la zone de Brillouin (point Γ) [41].

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les courbes de la **figure I.12** permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ou $k = 0$, au minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et au maximum absolu d'énergie de la bande de valence, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de l'ordre de 3,37 eV à la température ambiante. Cette valeur d'énergie de gap optique correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 365 nm.

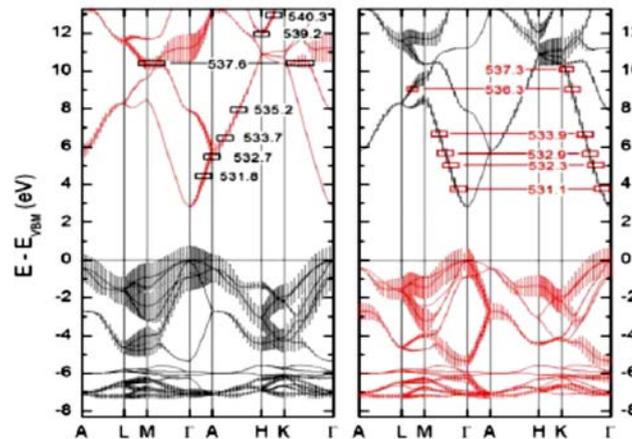


Figure I.12 : Structure électronique de bande d'énergie du semi-conducteur ZnO calculée par hybrid DFT [40]

L'énergie de liaison de l'exciton du ZnO est estimée à 60 meV pour le premier exciton et à 15 meV pour le second [39]. Cette pénultième est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante d'environ 20 meV, ce qui signifie que l'exciton crée ne sera pas annulé thermiquement. Une autre propriété importante du ZnO est sa transmittance élevée comprise entre 80 % et 90 % dans le domaine du visible au proche infrarouge [42].

I.2. 2.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxide) lorsqu'il est dopé. Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 %.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions. Ainsi, elle se propagera

d'une part suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) avec un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o . D'autre part, elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e . La figure I.13 montre la dispersion des indices de réfraction n_o et n_e en fonction de la longueur d'onde. L'indice de réfraction de ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [43].

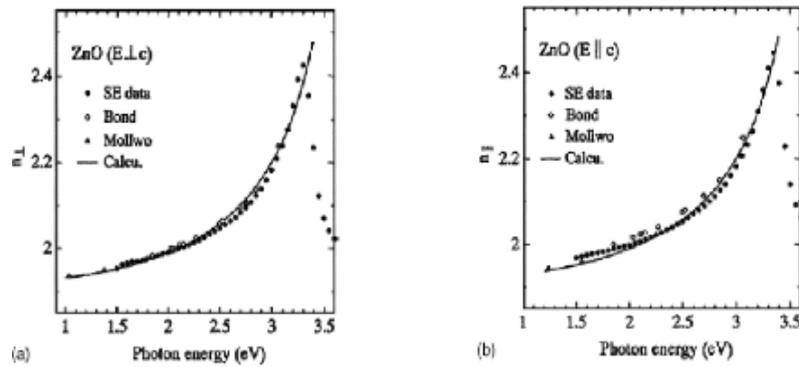


Figure I.13. Dispersion des indices de réfraction n_o (a), n_e (b) [44].

Le gap de ZnO dépend faiblement de la température T et est donné par la loi empirique [45] suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (I.4)$$

$E_g(0^\circ)$ Energie du gap à 0°K , qui est de l'ordre de 3,4392 eV, T température en K, α et β sont des constantes :

α : est une constante de l'ordre de $5,70 \cdot 10^{-4}$ eV/K.

β : représente la température de Debye, de l'ordre de 420 K.

En se basant sur le phénomène du confinement quantique qui est expliqué antérieurement, et d'après [46], la relation entre la taille des grains et le gap dans ZnO, est :

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2 \mu} - \frac{1,8e^2}{\epsilon d} \quad (I.5)$$

E_g : le gap de ZnO.

$E_{g0} = 3,37$ eV.

d : Taille des grains.

μ : Masse réduite,

où
$$\mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

m_e : est la masse effective de l'électron et égale à $0,24 m_0$ (m_0 : masse au repos dans le vide)

m_h : est la masse effective du trou, est égale $0,59 m_0$.

La figure (I.14) représente la variation d' E_g de ZnO avec la taille des grains :

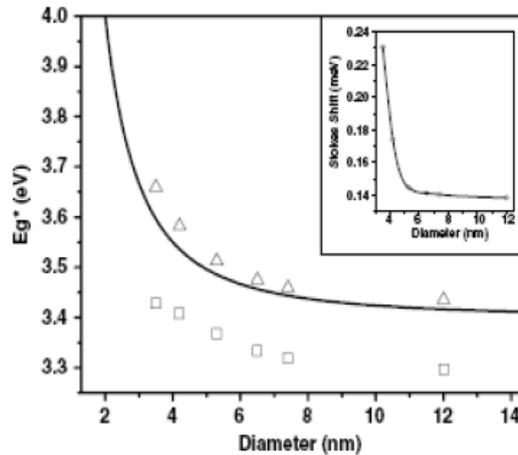


Figure I.14 Variation du gap de ZnO avec la variation de la taille des grains [46].

I.2. 3. Propriétés chimiques et catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. L'oxyde de zinc II est presque insoluble dans l'eau et l'alcool, mais il est soluble dans la plupart des acides. La température de fusion de l'oxyde de Zinc est de $1975\text{ }^\circ\text{C}$ [47].

Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction, d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface, ainsi son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...) [48].

Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz (H_2S , CO_2 , O_3 , H_2 et CH_4) ou d'humidité [49,50,51].

Les poudres de ZnO en suspension dans l'eau jouent un rôle de catalyseur photochimique pour certain réactions telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac

en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...) [52], ou encore l'oxydation des phénols [53].

Différents travaux ont reporté que le ZnO est plus efficace que le TiO₂ dans la décoloration photocatalytique sous rayonnement UV du réactif bleu 19 [54], pour photodégrader le 2-phenylphenol [55] et le phénol sous rayonnement solaire [56]. ZnO s'est avéré être une alternative efficace par rapport au TiO₂ en raison de son efficacité de génération, de sa mobilité et séparation d'électrons photo-induits et de trous [57]. Nous citerons également les travaux de N. Boulares [58] où ZnO était reconnu plus efficace que TiO₂ dans la dépollution de l'eau contenant le polluant : monolinuron C₉H₁₁N₂O₂Cl.

Comme la plupart des semi-conducteurs, ZnO a plusieurs faiblesses telles que le taux de recombinaison rapide des électrons-trous photogénérés et une efficacité photocatalytique faible sous rayonnement visible. Pour s'affranchir de cette faible efficacité, des recherches sont menées en élargissant la gamme spectrale d'absorption vers le visible [59,60]. Cet élargissement peut être réalisé en adaptant les propriétés morphologiques de volume ou de surface telles que la taille des grains et leurs formes. Une autre solution, consiste à doper le ZnO avec des éléments chimiques.

L'insertion d'éléments chimiques en faible pourcentage provoque un réarrangement des niveaux des bandes d'énergie et diminue l'énergie de gap optique [61]. Donc l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage du ZnO (lacunes électroniques, défauts interstitiels, atomes en position interstitielle...) [62].

Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photocatalytique pour dégrader des polluants organiques. Dans le cadre de ce travail, il est donc essentiel de définir les conditions de synthèse et de mise en forme du catalyseur afin d'identifier les leviers sur lesquels il faut agir pour améliorer ses performances.

Les principales propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale [63,64] sont regroupées dans le tableau (I.3) :

Tableau I.3 Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de Zinc à structure hexagonale

Grandeur	Valeur	Unité
Minérale	Zincite	/
Phase stable à 300 K	wurzite	/
Paramètre de la maille	$a = 3,2495$	Å
	$c = 5,3069$	Å
	$a/c = 1,602$	/
Volume de la maille Hexagonale	142,84	Å ³
Volume de la maille élémentaire	47,61	Å ³
Densité d'atomes (n_a)	8,4.1022	cm ⁻³
Densité d'électrons (n_e)	1012 → 1014	cm ⁻³
Densité volumique (ρ_v)	5,605	g.cm ⁻³
Gap Eg	3,4	eV
Champ de polarisation spontanée (σ_{sp})	-0,057	C.m ⁻²
Constante diélectrique Statique ϵ_r	$7,8.\epsilon_0$	F.m ⁻¹
Constante diélectrique haute fréquence (ϵ_∞)	$3,7.\epsilon_0$	F.m ⁻¹
Potentiel de déformation acoustique (E_1)	3,8	eV
Coefficient Piézoélectrique (P_\perp)	0,25	
Vitesse longitudinale des phonons acoustiques ($v_{//}$)	6048	m.s ⁻¹
Constante longitudinale élastique (C_l)	205	GPa
Module d'Young (E)	111,24,7	GPa
Affinité électronique (χ_{ZnO})	4,6	eV
Constante de Richardson (A)	$8,6.10^{-9}$	A.K ⁻² .cm ⁻²
Masse effective longitudinale des électrons ($m_e^*_{//}$)	$(0,21-0,3).m_0$	Kg
Masse effective transverse des électrons ($m_e^*_{\perp}$)	$(0,23-0,29).m_0$	Kg
Masse effective longitudinale des trous ($m_h^*_{//}$)	$(0,45-0,59).m_0$	Kg
Masse effective transverse des trous ($m_h^*_{\perp}$)	$0,59.m_0$	Kg
Mobilité des électrons à 300 K	200	Cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Mobilité des trous à 300 K	5-50	Cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Température de fusion T°	1975±25	°C
Conductivité thermique	1-1,2	W.m ⁻¹ .C ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$	cm/°C
	$c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$	
Indice de réfraction	2.008	/
Concentration de porteurs intrinsèques	< 10 ⁶	cm ⁻³
ΔH_f	3,6	eV

I.3. Photocatalyse hétérogène

I.3. 1. Généralités

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites *photocatalytiques* induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur (semiconducteur).

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée d'une grande complexité regroupant une variété importante de réactions. Il permet de dégrader une multitude de composés non biodégradables connus (colorants, aromatiques, organohalogénés, composés phénoliques...) entraînant la minéralisation totale de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments pharmaceutiques [65].

Historiquement, L'étude de la photocatalyse est une discipline scientifique dont les premières publications datent du XX^{ème} siècle. La première d'entre elles comportant le terme de photocatalyse dans son titre remonterait même à 1911 dans un journal allemand [66]. En 1972 Fujishima et Honda ont réussi la photo-décomposition de l'eau sur une électrode en TiO₂ irradiée par l'UV [67]. Depuis cet exploit, les publications dans cette discipline ne cessent de se multiplier et d'augmenter chaque année comme le montre la Figure I.17.

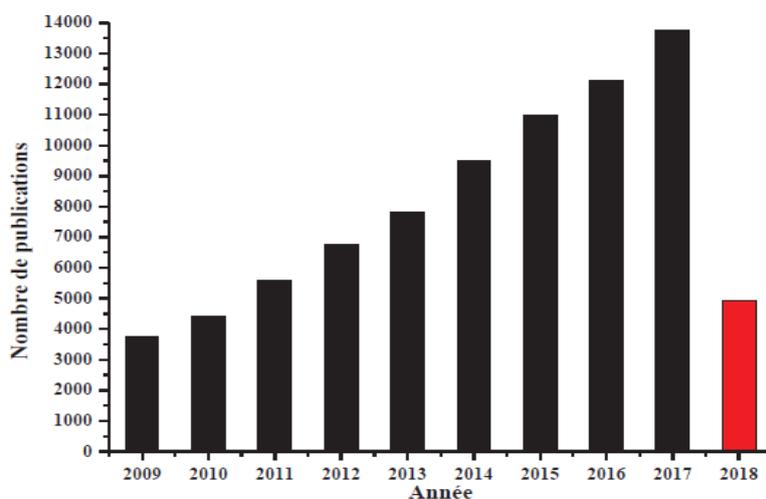


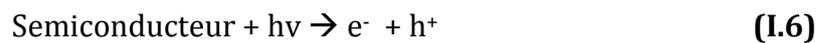
Figure 1.15 : Évolution annuelle du nombre de publications scientifiques relatif à la photocatalyse (au 25 avril 2018 - ISI Web of Knowledge).

I.3. 2. Principe de la photocatalyse

I.3. 2.1. Principe de la photoexcitation

La photocatalyse est une technique de dépollution qui se classe parmi les procédés d'oxydation avancés (POA), La photocatalyse consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque par exemple TiO_2 , ZnO , appelé aussi catalyseur.

Le semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie doit être au moins égale à celle de la largeur de bande interdite du matériau (E_g). Un électron est alors photo-libéré dans le semiconducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous noté h^+ , et une surcharge d'électron noté e^- sont créées dans le matériau (Équation I.6) [68].



Ce processus de photoexcitation représenté sur la Figure I.18 forme une paire électron-trou (e^-/h^+).

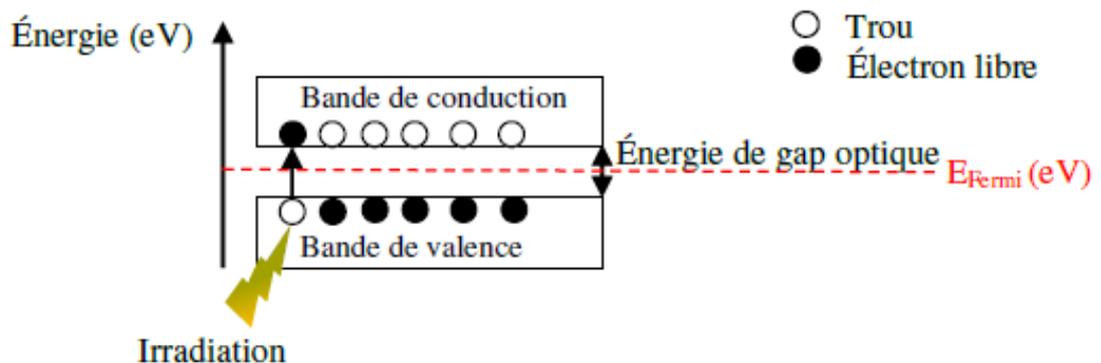


Figure I.16 : Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+

Les paire e^-/h^+ générées par excitation lumineuse du photocatalyseur peuvent être recombinées par différents processus pour donner de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces présentes à la surface du catalyseur [69].

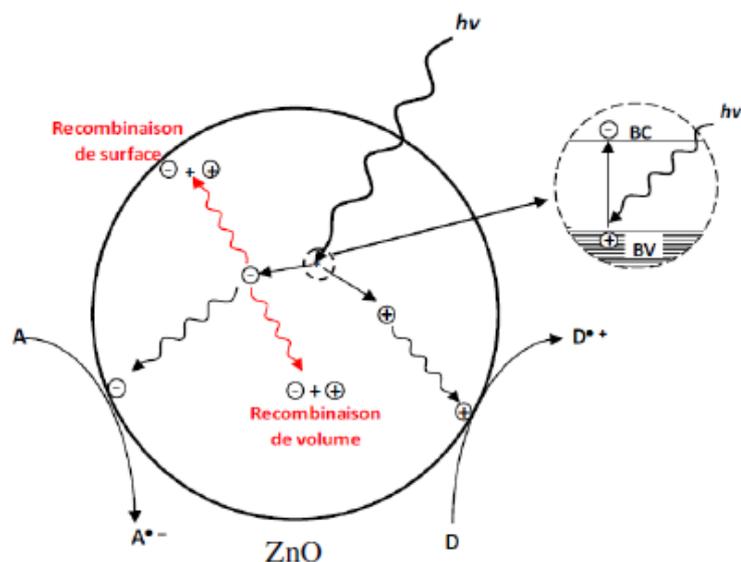


Figure I.17 : Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume.

I.3. 2.2. Production de radicaux

Scacchi et al. décrivent les mécanismes réactionnels de la photocatalyse en phase hétérogène à travers une succession des cinq étapes réactionnelles [70].

- i) transfert de la molécule polluante (pesticides) de la phase fluide vers la surface d'un semi-conducteur (photocatalyseur), c'est ce qu'on appelle la diffusion des matériaux.
- ii) adsorption des molécules polluantes à la surface du photocatalyseur.
- iii) réactions de surface ; déplacement des charges e^- et h^+ (la photoréaction).
- iv) désorption des produits de la réaction.
- v) transfert des produits réactionnels vers la phase fluide.

La spécificité de la photocatalyse hétérogène par rapport à la catalyse hétérogène réside dans l'étape (iii) qui nécessite une activation du photocatalyseur par absorption des photons. Dans le cas d'une réaction photocatalytique dans un milieu liquide et en présence d'oxygène, les trous h^+ peuvent être piégés par des donneurs d'électrons adsorbés à la surface du photocatalyseur (H_2O , OH^- , hydroquinone...) [71]. Pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^\bullet) à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ions hydroxyles superficiels (OH^-).

Ces radicaux OH• sont responsables de la dégradation du polluant selon les Équations I.7 et I.8.



Le pouvoir oxydant des radicaux OH• est utilisé en photocatalyse, ils sont très réactifs et majoritairement impliqués dans la dégradation des composés organiques. Ces derniers peuvent être attaqués par le radical hydroxyle de différentes manières :

- Il peut oxyder directement une molécule organique par attraction d'hydrogène :



- Il peut s'approprier des électrons :



Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O₂) peuvent former des radicaux superoxydes (O₂•⁻) permettant d'oxyder la matière organique selon l'Équation I.10. Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé.



Ces différents radicaux peuvent ainsi réagir avec de la matière organique pour former du CO₂ et de l'H₂O (minéralisation). En revanche, les matières organiques (P) peuvent être oxydées directement par les trous photogénérés et former des radicaux cations P^o (Équation I.11). Ces derniers peuvent également réagir avec H₂O, O₂ et O₂•⁻ afin d'obtenir des produits d'oxydation responsables de la dégradation du polluant.



Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure I.20

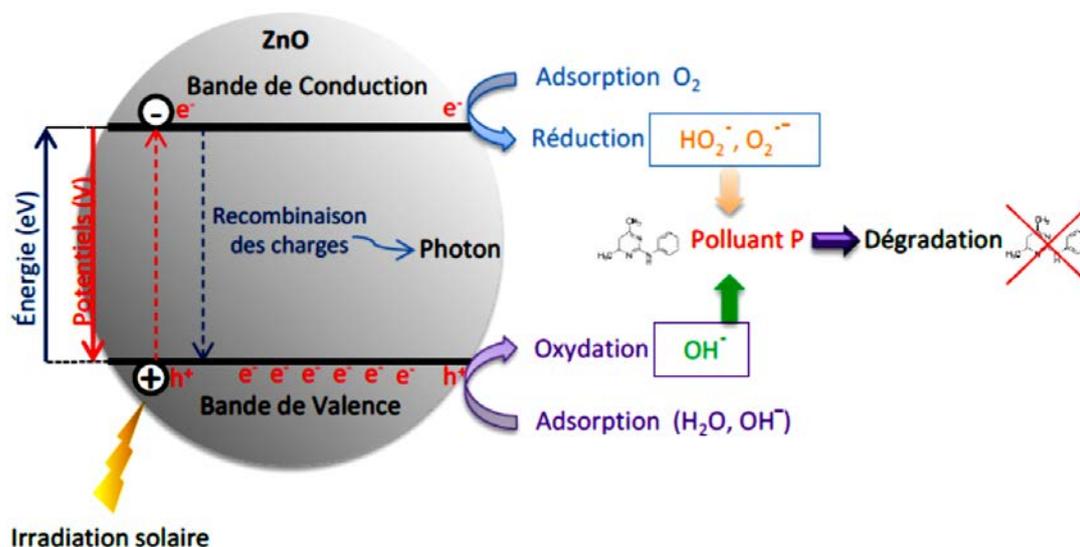


Figure I.18: Principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de ZnO.

I.3. 2.3. Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Dans chaque matériau semi-conducteur utilisé dans la photocatalyse, il existe des irrégularités dans son réseau cristallin qui sont créés lors des étapes de synthèse. Ces irrégularités peuvent être surfaciques ou à l'intérieur du volume, et sont généralement associées à des états énergétiques différents de ceux du semi-conducteur. Leur niveau d'énergie étant situé généralement dans la bande interdite du semi-conducteur, ces irrégularités constituent des pièges pour les électrons photogénérés permettant d'éviter la recombinaison (Figure I.21) [72]. Le nombre de sites défectueux est un paramètre difficile à contrôler et généralement lié à la méthode de synthèse du matériau, il est de l'ordre de 10^{18} par cm^3 pour les semi-conducteurs commerciaux.

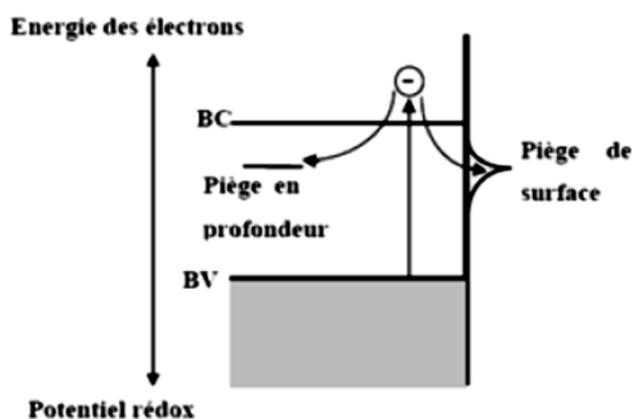


Figure I.19: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur. [81]

I.3. 3. Photocatalyseurs

Les semi-conducteurs tels que ZnO, TiO₂, CdS, SnO₂ sont au cœur du processus de photocatalyse, ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Les photocatalyseurs ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce mécanisme sert pour de multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, le traitement de surface et de désinfectant. Il existe une grande variété de photocatalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel (Tableau I.4) pouvant être adaptés à la photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption. Le choix du photocatalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus.

Tableau I.4 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques. [73]

Semiconducteur	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
TiO₂	3,2	388
ZnO	3,37	365
SnO₂	3,9	318
ZnS	3,7	336
WO₃	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,43	887
GaP	2,3	540

On remarque que la plupart de ces catalyseurs ne sont photosensibles qu'au rayonnement ultraviolet ou proche visible.

I.3. 4. Applications de la photocatalyse

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses, et l'objet de ce paragraphe est de donner une idée des perspectives qu'offre ce procédé, sont autant de pistes actuellement explorées par les chercheurs dans le domaine de la photocatalyse.

Depuis la publication de Fujishima et Honda en 1972, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène [74].

L'utilisation du rayonnement solaire en photocatalyse notamment dans les processus de potabilisation de l'eau et de décontamination [73].

L'absorption des photons émis dans le visible par des photocatalyseurs en utilisation le rayonnement solaire présente un des enjeux majeurs dans la production d'hydrogène [75].

Les procédés d'oxydation sont les plus courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [76].

Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de La dégradation de composés organiques, et les applications de purification de l'air intérieur [77], de désinfection et de destruction de cellules [78], de destruction de polluants aqueux [79], de traitement antibuée [80] et de matériaux autonettoyants [81]. En effet, ce procédé est capable de dégrader une gamme importante de polluants cibles grâce à la production de radicaux non sélectifs [82].

Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent.

1.3. 4.1 Comparaison ZnO et TiO₂ : catalyseurs de référence

De nombreuses recherches sont effectuées sur des semi-conducteurs comme par exemple ZnO et TiO₂, non toxiques et produits industriellement à grande échelle [83,84].

Le TiO₂ est à l'heure actuelle le catalyseur le plus efficace dans ce domaine grâce à sa forte activité photocatalytique sous irradiation UV. Le ZnO possède une bande interdite similaire à celle du TiO₂. Il fait l'objet de recherches intensives en raison de ses propriétés remarquables favorisant le déroulement de phénomènes photo-induits.

Daneshvar et al. confirment que le ZnO est une alternative au TiO₂ pour le traitement de l'eau étant donné que son mécanisme de photodégradation est similaire à celui du TiO₂ [85].

Sakthivel et al. ont étudié la capacité d'absorption du TiO₂ et du ZnO sous rayonnement solaire. Les résultats montrent que l'absorbance du ZnO est plus élevée que celle du TiO₂. Il ressort également que le ZnO permet d'abattre 100% en acid brown 14 en 110 minutes, alors que le TiO₂ ne le réduit que de 80% [86].

Pardeski et al. [87], démontrent également que l'utilisation du catalyseur ZnO en photocatalyse solaire obtient une minéralisation totale de 25 ppm de phénol en 8 heures.

Dindar et al. [88] ont reporté que 40% de la dégradation de phénol par photocatalyse solaire a été obtenue avec le catalyseur ZnO en 90 minutes.

Enfin, Mills et al. [89] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du «pentachlorophénol» sur différents semi-conducteurs et les ont classé par efficacité photocatalytique selon l'ordre croissant suivant : SnO₂, WO₃, Cds, ZnO, TiO₂.

En raison de ces résultats le ZnO, à ce jour, n'a pas cessé de susciter l'intérêt des industriels à cause de ses propriétés remarquables. Néanmoins, il reste moins étudié dans la littérature que le catalyseur TiO₂ [90].

Aujourd'hui, il n'existe pas de catalyseur universel pouvant s'adapter à tous les types d'applications. Chaque catalyseur possède son domaine d'application ou plusieurs domaines selon les critères suivant : sa structure cristallographique et morphologique (taille, forme...), ses propriétés optoélectriques (énergie de gap optique, dopage, défauts intrinsèques...) et sa nature chimique. Ces critères peuvent être modulés selon la méthode et les conditions d'élaboration.

1.3. 5. Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène

En photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par 5 facteurs, lesquels sont présentés sur la figure I.22 [91] :

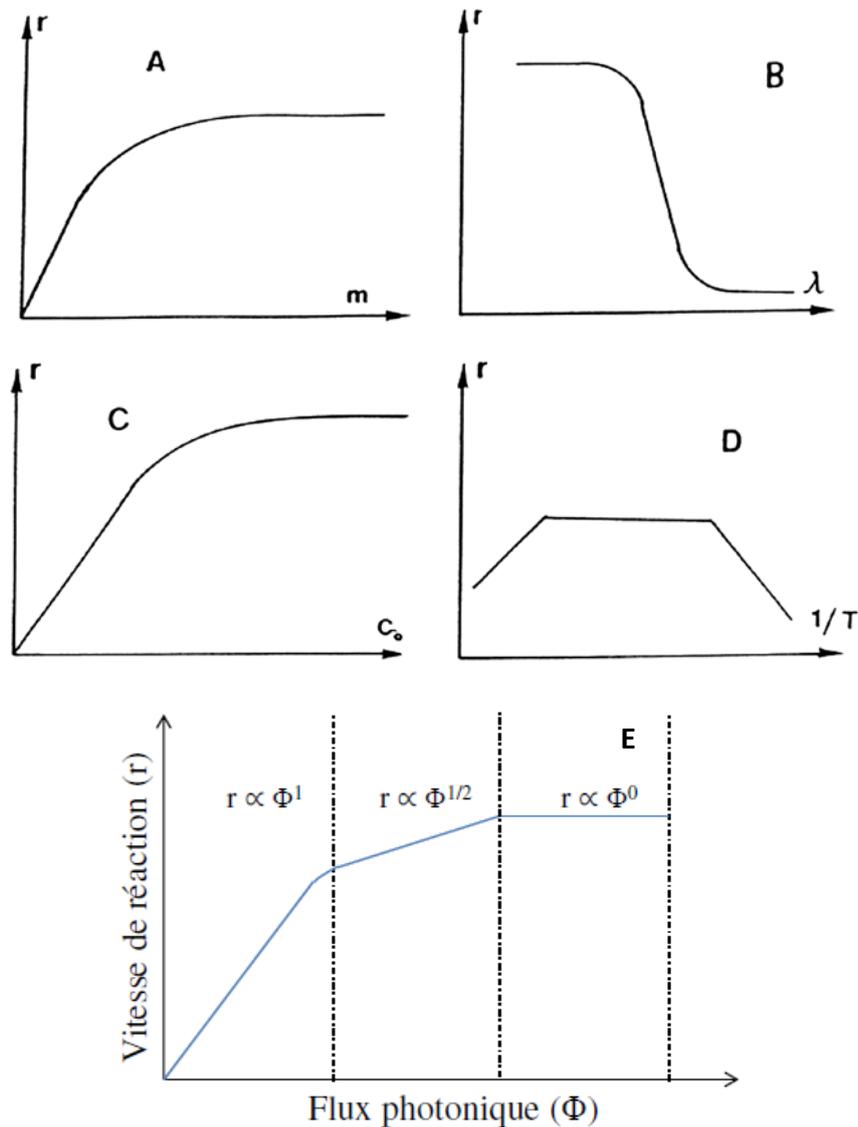


Figure I.20 : influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A :masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif ; D : température ; E : flux photonique)

I.3. 5.1. La masse de photocatalyseur (A)

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur (Figure. I.22 (A)). Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est pas valable au-dessus d'une certaine valeur de m la vitesse de réaction se stabilise et devient indépendante de m : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières.

I.3. 5.2. La longueur d'onde (B)

Les variations de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suit le spectre d'absorption du catalyseur (figure I.22 (B)). En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap est requise, soit $\lambda < 360$ nm environ dans le cas du ZnO. Cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur le graphique B où l'on constate une chute brutale de la vitesse initiale de réaction au-delà de laquelle elle finit par s'annuler. Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique.

I.3. 5.3. La concentration initiale en réactif (C)

Généralement, la vitesse initiale de la réaction (r) suit un Mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood confirmant l'hétérogène caractère catalytique du système, le taux r variant proportionnellement à la couverture θ :

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (\text{I.13})$$

En réalité, la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur (cinétique d'ordre 1) puis en devient indépendante et constante (cinétique d'ordre 0). Il convient néanmoins d'être prudent quant à l'interprétation des données cinétiques déterminées en faisant évoluer la concentration initiale. En effet, Ohtani ^[92] souligne que le problème dans le cas d'une réaction en phase hétérogène, l'ordre cinétique ne peut être déterminé qu'à partir de la concentration de l'espèce en surface et non de celle en solution. Lorsque la concentration en solution est faible, l'isotherme de Langmuir montre qu'il existe une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration en solution ; d'où une relation linéaire entre la vitesse initiale et la concentration de l'espèce en solution. La constante de vitesse de premier ordre doit alors être prise avec précaution.

I.3. 5.4. La température (D)

En photocatalyse hétérogène, l'énergie d'activation réelle est proche de zéro dans une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C. En effet, le processus est activé non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler à température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses

températures ($-40^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue (*i.e.* quand $1/T$ augmente) (figure I.22 (D)). L'étape limitante est alors la désorption des produits réactionnels qui empêche l'adsorption du réactif initial. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure à 80°C), la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante.

I.3. 5.5. Le flux photonique (E)

La vitesse de réaction r est proportionnelle au flux photonique (figure I.22 (E)), Cela confirme que le processus photocatalytique est purement photoinduit. En revanche, au-dessus d'une certaine valeur, estimée à env. ($25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), la vitesse réaction (r) devient proportionnelle $\Phi^{1/2}$. En effet, au-delà de cette valeur, les paires $\{e^- h^+\}$ photogénérées sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus.

I.4. GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.4. 1. Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondants à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes^[93].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov.1973. Matières colorantes ; classification) :

1. *Colorant* : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
2. *Pigment* : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) ^[94], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore ^[93], (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau I.5).

Tableau I. 5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.4. 2. Utilisation et application des colorants

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

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.4. 2.1. Nomenclature et classification

Les colorants sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre, selon leur usage, leurs constitutions ainsi que leurs marques commerciales ^[94].

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.5).

I.4. 2.1.1. Les colorants azoïques :

Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe $-N=N-$ [95], et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison [96]. Suivant le nombre des chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques.

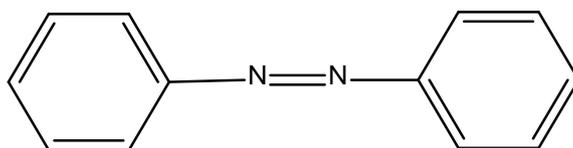


Figure I.21 : Structure chimique de l'azobenzène (un diazoïque)

I.4. 2.1.2. Les colorants anthraquinoniques:

D'un point de vue commercial, sont les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

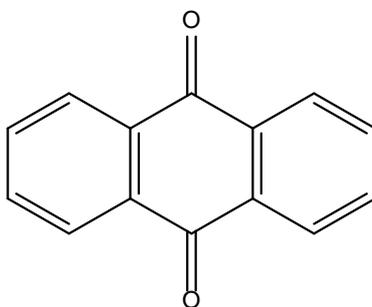


Figure I.22 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

I.4. 2.1.3. Les colorants triphénylméthanes :

Et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive

est fortement délocalisée.

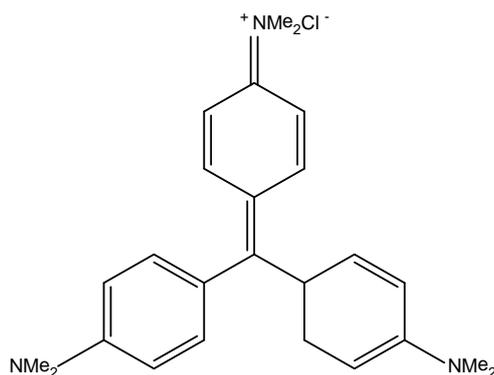


Figure I.23 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane

I.4. 2.1.4. Les colorants indigoïdes :

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

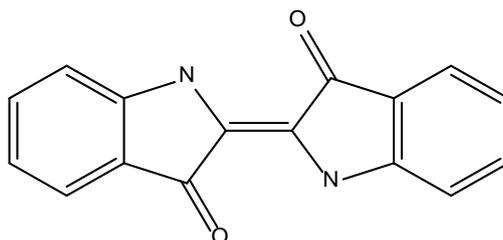


Figure I.24 : Structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

I.4. 2.1.5. Les colorants xanthènes :

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

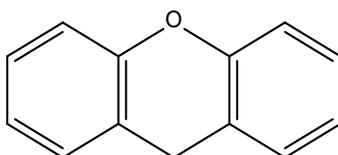


Figure I.25 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

I.4. 2.1.6. Les colorants phtalocyanines :

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

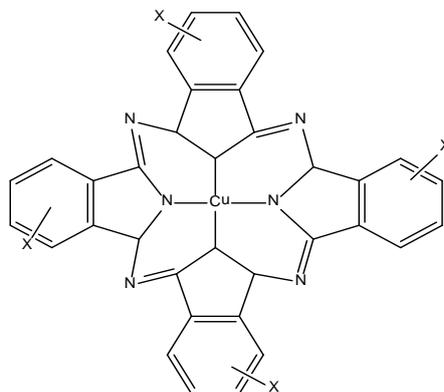


Figure I.26 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre

I.4. 2.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés :

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [97].

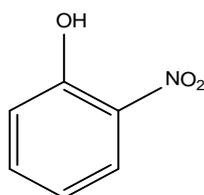


Figure I.27 : Structure chimique de l'orthonitrophénol

I.4. 2.2. Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants

azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [98]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [99].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente :

- Action sur le système nerveux central : interférences avec la neurotransmission de type GABA-ergique et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- Action sur le système nerveux périphérique : effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [100,101].

I.4. 2.3. Impacts environnementaux des colorants

I.4. 2.3.1. Les dangers à court terme

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [102] estime que la dégradation

de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ^[103] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.4. 2.3.2. Les dangers à long terme

- **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles ^[104]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- **Bio-accumulation** : 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 être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est ^[105]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques ^[106], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes ^[107].

- **Sous-produits de chloration:** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) ^[107] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.L⁻¹. ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme ^[108].

I.5. PROCESSUS D'ADSORPTION

I.5. 1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé "adsorbat", viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé "adsorbant". Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Vander Waals et électrostatiques dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues "facilement".

L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre ^[109]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention.

I.5. 2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la Figure I.30.

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat- surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes ^[110]:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide ;
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide ;
3. Diffusion dans le volume poreux, lente ;
4. Adsorption en surface, très rapide ;
5. Diffusion de l'adsorbat en surface ;
6. et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c.-à-d., les fonctions qui relient la quantité l'adsorbat sur d'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide) [107].

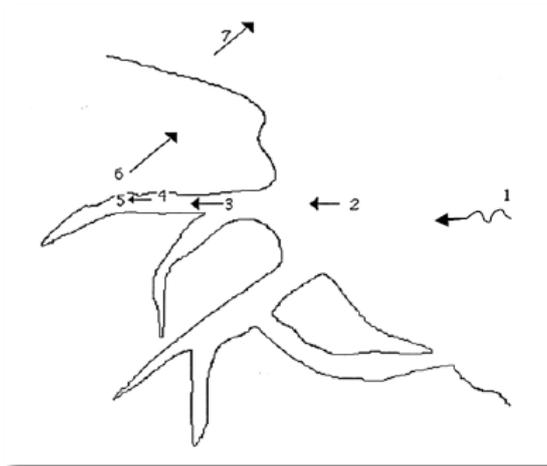


Figure I.28: Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [111].

I.5. 3. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

- **L'adsorption physique** : L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans

la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

- **L'adsorption chimique :** L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifique [112,108].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire [113]. On peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

I.5. 4. Isothermes d'adsorption

I.5. 4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et al. [114] ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [115]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [116] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L**

(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.24, présente cette classification.

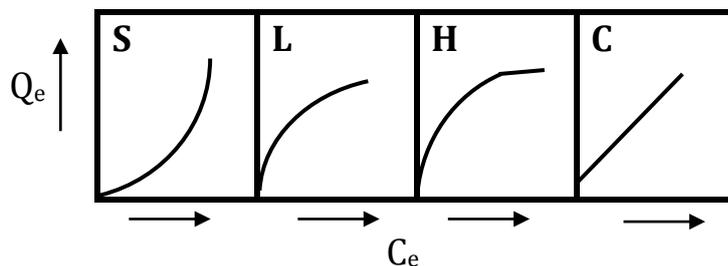


Figure I.29: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [145], avec:

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

- **Isothermes de type C**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L\ kg^{-1}$) [46]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

- **Isothermes de type L**

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [117]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [115].

- **Isothermes de type H**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

- **Isothermes de type S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [115].

I.5. 4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg g^{-1}) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg L^{-1}) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e=f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquels l'isotherme de Freundlich et d'isotherme de Langmuir [118,119].

I.5. 4.3. Isotherme de Langmuir

A l'équilibre, on retrouve une équation [120], telle que:

$$Q_e = Q_{max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{I.14})$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg g^{-1});

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (g L^{-1}).

Les paramètres Q_{max} (mg g^{-1}) et b (L mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.14) en $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ (forme I) ou en C_e/q_e en fonction de C_e (forme II) permettent de déterminer Q_{max} et b . [121]

I.5. 4.4. Isotherme de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante : [115]

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (\text{I.15})$$

où K ($L \text{ kg}^{-1}$) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

K est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.15) en $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n [121].

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) C_e \quad (\text{I.16})$$

Références bibliographiques « Chapitre I »

- [1] V.V. Deshpande, M.M. Patil, V. Ravi, *Low voltage varistors based on CeO₂*, *Ceramics International* 32 (2006), 85–87.
- [2] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, Ch. Liu, Sh. Yang, *CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties and applications*, *Progress in Materials Science* 60 (2014), 208–337.
- [3] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*, *Progress in Materials Science* 57 (2012), 724–803.
- [4] A. Rahm, G.W. Yang, M. Lorenz, T. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner, M. Grundmann, *Two-dimensional ZnO:Al nanosheets and nanowalls obtained by Al₂O₃-assisted carbo thermal evaporation*, *Thin solid films* 486 (2005), 191–194.
- [5] R. Shi, P. Yang, X. Dong, Q. Ma, A. Zhang, *Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substratethrough low-temperature hydrothermal synthesis*, *Applied Surface Science* 264 (2013), 162–170.
- [6] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann : *Analisis* 24 (6) (1996), M 7-25.
- [7] H. Weller, *Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules Angew*, *Chem. Int. Ed.Engl.*, 32(1) (1993) 41-53.
- [8] L. E. Brus., *Electron–Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*, *J. Chem. Phys.*, 80(9) (1984), 4403-4409.
- [9] M. G. Bawendi.,; M. L Steigerwald.,; L. E Brus, , *The Quantum Mechanics of Large Semiconductor Clusters ("Quantum Dots")*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41 (1990) 477-496.
- [10] Y. Wang, X. Yao, M. Wang, F. Kong, J. He, *Optical responses of ZnSe quantum dots in silica gel glasses*, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 268 (2004) 580-584
- [11] B. Pejova, A. Tanusevski, I. Grozdanov, *Investigation of photoelectrical properties and relaxation dynamics in photoexcited CdSe nanocrystals in thin film form*, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.174 (2003) 276-284
- [12] H. Hao, X. Yao, M. Wang, *Preparation and optical characteristics of ZnSe nanocrystals doped glass by sol-gel in situ crystallization method*, *Optical Materials*, Vol. 29 (2007) 573–577
- [13] *Colloids and colloid Assemblies* édité par Franck Caruso, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004).
- [14] *Nanoparticles: From Theory to Application*. Edité par Gu`nter Schmid WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004).
- [15] P. Reiss ; F. Chandezon, *Les Nanocristaux Semiconducteurs Fluorescents - des Nanoparticules aux Applications Multiples*, *Techniques de l'Ingénieur RE22* (2004) 1-15.
- [16] Cao. G, *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & plications*, Imperial College Press, (2004) 357-358.
- [17] R.J. Aitken., K.S.Creely., C.L Tran., *Nanoparticles: An occupational hygiene review*, *Research Report* 274, Health & Safety Executive (2004).
- [18] J-m. Hwang, M-O. Oh, I. Kim, J-K. Lee, C-S. Ha, *Preparation and characterization of ZnS based nanocrystalline particles for polymer light-emitting diodes*, *Current Applied Physics*, Vol. 5 (2005) 31-34.
- [19] J.S. Salafsky, W.H. Lubberhuizen, R.E.I. Schropp, *Photoinduced charge separation and recombination in a conjugated polymer-semiconductor nanocrystal composite*, *Chemical Physics Letters*, Vol. 209 (1998) 297-303.
- [20] J.S. Salafsky, *A 'channel' design using single, semiconductor nanocrystals for efficient (opto)electronic devices*, *Solid-State electronics*, Vol. 45 (2001) 53-58.
- [21] P. Alivisatos, *The use of nanocrystals in biological detection*, *Nature Biotechnology*, 22(2004)47-52.

- [22] M. stroschio, M. Dutta, *Biological Nanostructures and Applications of Nanostructures in Biology: Electrical, Mechanical, and Optical Properties*, Bioelectronic engeneerinf, Kluwar Academic Publishers (2004).
- [23] N. Gomez, J.O. Winter, F. Shieh, A.E. Saunders, B.A. Korgel, *Challenges in quantum dot-neuron active interfacing*, C.E. Schmidt, *Talanta*, Vol. 67 (2005) 462-471.
- [24] R.E. Bailey, A.M. Smith, S. Nie, *Quantum dots in biology and medicine*, *Physica E*, 25 (2004) 1-12.
- [25] L. Lu, L. Sui M., K. Lu, *Superplastic Extensibility of Nanocrystalline Copper at Room Temperature*, *Science*, 287, 5457 (2000) 1463-1466.
- [26] A. Tokeer, I. A. Wani, M. Nikhat, A. Jahangeer, A. M. Asiri, *Biosynthesis, structural characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 107 (2013) 227– 234.
- [27] P.D. Barker, *Designing redox metalloproteins from bottom-up and top-down perspectives*, *Current Opinion in Structural Biology* 13 (2003) 490–499.
- [28] V. Deryck, S. Auvray, J. Borghetti, C. L. Chung, R. Lefèvre, A. Lopez-Bezanilla, K. Nguyen, G. Robert, G. Schmidt, C. Anghel, N. Chimot, S. Lyonnais, S. Streiff, S. Campidelli, P. Chenevier, A. Filoramo, M. F. Goffman, L. Goux-Capes, S. Latil, X. Blase, F. Triozon, S. Roche, J. P. Bourgoin, *carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices*; *C. R. Physique* 10 (2009) 330–347.
- [29] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors*, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 1–67.
- [30] L. E. Depero, M. Lucia Curr, *Inorganic self-assembly*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 103–109.
- [31] A. Saheb, J. Anthony Smith , M. Josowicz, Jiri Janata , D. R. Baer , M. H. Engelhard, *Controlling size of gold clusters in polyaniline from top–down and from bottom-up*, *J. Electroanalytical. Ch.* 621 (2008) 238–244.
- [32] ILZSG, *International Lead and Zinc Statistics*, (2019).
- [33] V. A. Coleman et C. Jagadish : *Zinc oxide bulk thin films and nanostructures processing properties and applications gainesville*. FL, USA, (2006) 1-20.
- [34] H. Jinliang, L. Jun, H. Jun, Z. Rong, L. Wangcheng, *Non-uniform ageing behavior of individual grain boundaries in ZnO varistor ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1451–1456.
- [35] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019 (2000).
- [36] K. U. Sim, S. W. Shin, A. V. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, *Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system*, *Current Applied Physics*, 10 (2010), 463–467.
- [37] C. Shouxin, F. Wenxia, H. Haiquan, F. Zhenbao, W. Yuanxu, *Structural and electronic properties of ZnO under high pressure*, *J. Alloys and Compounds* 476 (2009) 306–310.
- [38] D.N. Wijesundera, Q. Chen, K. Bui Ma, W. Xuemei, B. Tilakaratne, C. Wei-Kan, *Planar channeling in wurtzite structured ZnO (0001): Anisotropic effects due to the non-centrosymmetric structure*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 281 (2012) 77–81
- [39] R. Özg, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Do an, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morko, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 1–103.
- [40] A.R.H. Preston, B.J. Ruck, L.F.J. Piper, A. Demasi, K.E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai, S.M. Durbin, *Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 78 (2008) 3–6.
- [41] C. Klingshirn, *ZnO: from basics towards applications*, *phys. stat. sol. b* 244 (2007) 3027-73
- [42] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Roomtemperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films*, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 3270.

- [43] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [44] H. Morkoç, and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [45] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S Han and J.H. Kim, *Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk*, J.Crys.Growth, Vol.261 (2004) 526-532.
- [46] L. Kuo-Feng, C. Hsin-Ming, H. Hsu-Cheng, L. Li-Jiaun and H. Wen-Feng, *Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method*, Chem.Phys.lett., 409 (2005) 208-211.
- [47] D. Klimm, S.Ganschow, D.Schulz, R.Bertram, R.Uecker, P.Reiche, R.Fornari, *Growth of oxide compounds under dynamic atmosphere composition*, J. Crystal Growth 311 (2009) 534–536.
- [48] G.C. Bond, *"Heterogeneous catalysis, Principale and Application"*, second edition Oxford (1982).
- [49] A. Mortezaali, R. Moradi, *The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors*, Sensors Actuators, A Phys., 206 (2014) 30–34.
- [50] A.S. Korniyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, *Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors*, Thin Solid Films, 604 (2016) 48–54.
- [51] L.S.R. Rocha, C.R. Foschini, C.C. Silva, E. Longo, A.Z. Simões, *Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route*, Ceram. Int., 42 (2016) 4539–4545.
- [52] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, G. Navarro, *Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight*, J. Hazard. Mater., 172 (2009) 1303–1310.
- [53] S. Lathasree, A.N. Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj, *Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions*, J. Mol. Catal. A Chem., 223 (2004) 101–105.
- [54] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions*, Catal. Today, 76 (2002) 235–246.
- [55] A.A. Khodja, T. Sehili, J.F. Pilichowski, P. Boule, *Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 141 (2001) 231–239.
- [56] B. Dindar, S. Içli, *Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 140 (2001) 263–268.
- [57] Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, X. Zhao, P. Fang, *Comparison of Dye Photodegradation and its Coupling with Light-to-Electricity Conversion over TiO₂ and ZnO*, Langmuir 26 (1) (2010) 591–597.
- [58] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2005).
- [59] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, *New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis*, J. Phys. Chem. Lett., 5 (2014) 2543–2554.
- [60] J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, D.D. Dionysiou, M. Pelaez, K. O'Shea, D. Synnott, S.C. Pillai, *Evaluating the mechanism of visible light activity for N,F-TiO₂ using photoelectrochemistry*, J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 12206–12215.
- [61] A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*, J. Catal., 3 (2014) 189–218.
- [62] R. Saravanan, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, *Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods*, J. Mol. Liq., 181 (2013) 133–141.
- [63] X. Yang et N. C. Giles, *Hall effect analysis of bulk ZnO comparing different crystal growth techniques*, Journal of Applied Physics 105 (2009) 063709.
- [64] M. Vaseem, A. Umar, Y.-B. Hahn, *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications*, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, 5(2010)1-36
- [65] O. Benhabiles, N. Chekir, D. Tassalit, S. Mahidine, N.K. Merzouk, *Degradation solaire d'un Polluant Pharmaceutique sur un Support Photocatalytique*, International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET), 3 (2015) 107-113.

- [66] L. Bruner et J. Kozak, *Information on the photocatalysis I The light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures*, Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie, 17 (1911) 354-360.
- [67] A. Fujishima et K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 238 (5358) (1972) 37-38.
- [68] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 108 (1997) 1-35.
- [69] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
- [70] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse, Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy*, Technique et Documentation, Lavoisier. (1996).
- [71] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols*, J. Chem. Communic., (1989) 831-832.
- [72] M. HADDOU, *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, thèse à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2010).
- [73] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catal. Today, 147 (2009) 1-59.
- [74] J. M. Herrmann, *from catalysis by metals to bifunctional photocatalysis*, Catalysis 39 (2006) 3-10.
- [75] A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang, *Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba5Ta4O15 under solar irradiation*, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011), 15674-15678.
- [76] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B. T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. *Environmental green chemistry as defined by photocatalysis*. J. Hazardous Materials, 146 (2007) 624-629.
- [77] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis*, Catal. Today, 63 (2000) 363-369.
- [78] S. Koide, T. Nonami, *Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest*, Food Control, 18 (2007) 1-4.
- [79] L. Lhomme, *Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles*, Thèse de doctorat, Université de Renne 1, (2006).
- [80] C.S. Kuo, Y.H. Tseng, Y.Y. Li, *Wettability and superhydrophilic TiO₂ film formed by chemical vapor deposition*, Chem. Lett., 35, (2006), 356-357.
- [81] E. Puzenat, P. Pichat, *Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry: Correlation with the self-cleaning efficacy*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 160 (2003), 127-133.
- [82] D.M. Blake, *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, Golden, Color. USA, Natl. Renew. Energy Lab., (2001).
- [83] I. Poulios, D. Makri, X. Prohaska, *Photocatalytic Treatment of Olive Milling Waste Water: Oxidation of Photocatechuic Acid*, Glob. Nest Int. J., 1 (1999) 55-62.
- [84] D.P. Mohapatra, S.K. Brar, R. Dagherir, R.D. Tyagi, P. Picard, R.Y. Surampalli, P. Drogui, *Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO*, Sci. Total Environ., 485-486, (2014) 263-269.
- [85] N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, *Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light*, Sep. Purif. Technol., 58 (2007) 91-98.

- [86] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 77 (2003) 65-82.
- [87] S.K. Pardeshi, A.B. Patil, *A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy*, Sol. Energy, 82, (2008) 700-705.
- [88] B. Dindar, S. Içli, *Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight*, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 140 (2001) 263-268.
- [89] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, *Water purification by semiconductor Photocatalysis*, Chem. Soc. Rev. 22, (1993) 417-425.
- [90] R. Slama, F. Ghribi, A. Houas, C. Barthou, L. El Mir, *Visible photocatalytic properties of vanadium doped zinc oxide aerogel nanopowder*, Thin Solid Films, 519, (2011) 5792-5795.
- [91] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 53 (1): (1999) 115-129.
- [92] B. Ohtani, *Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation*, Chemistry Letters, 37 (3) (2008) 217-229.
- [93] E. Zawlotzki Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée, septembre (2004).
- [94] R. Defosse, *Colorants et pigments*, Techniques d'ingénieur A 3233 P : 2-3
- [95] M. Hedayatullah, *Les colorants synthétiques*, Presses universitaires de France, PARIS, (1976) 166
- [96] M. Belhadj, *Etude de la pollution de oued Cheliff et traitement par plasma Glidarc des rejets industriels de la BCR*. Thèse doctorat, université de Mostaganem (2007).
- [97] K. Winnacker, L. Kucheler, Chimie organique, 3eme partie, Edition Eyrolles, Paris, (1968) 5-17.
- [98] H. Zollinger, *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, (1987).
- [99] Depa, (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [100] J.L. Multon, *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires. 3ème édition*, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Edition TEC&DOC, (1998) 746.
- [101] G. Brigard, Dossiers Scientifiques de l'Institut Français pour la Nutrition, Dossier scientifique n°10 « Les Additifs », septembre (1998)130.
- [102] S.E. Manahan, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, (1994).
- [103] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *The biotechnology approach to colour removal from textile effluent*, JSDC, 114, (1998) 38-41.
- [104] U. Pagga, D. Brown, *The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests*. Chemosphere. 15, 4 (1986) 479-491.
- [105] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th.: Chim.: Virginia polytechnic institute and state university : (1992) 193.
- [106] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds*, Mutation Research, 465 (2000) 11-26.
- [107] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green*, Mutation research, 506-507, (2002) 55-63.
- [108] Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov b (1999).
- [109] L. ROBERT, Opération unitaire- DSORPTION' Techniques de l'ingénieur J2730 a, (1989).
- [110] R. Huchon, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote*, Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).

-
- [111] C. Gomella et G. Henri, *Le traitement des eaux de distribution*, collection des cours de l'école chez soi, préface par Marc Neveux, éditions eyrolles 61, boulevard saint-Germain – Paris -Ve, (1973).
- [112] M.A. Slasli, *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*, thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, (2002).
- [113] C. Beckman, *La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules*, (1999).
- [114] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation*, J. Colloid Interface Sci. 47 (1974) 766–778.
- [115] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry. 22 (2007) 249-275
- [116] N. Naïb, *Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience*. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2006).
- [117] F. Edeline, *L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux* Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998).
- [118] R. Huchon, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote*. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [119] Z. Rawajfih, N. Najwa, *Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactantmodified bentonite*, J. Colloid and Interface Science 298, (2006) 39–49.
- [120] I. Langmuir, *Physical Review*, 6 (1915) 79.
- [121] M.L. Zhou, G. Martin, S. Taha et F. Santanna, *Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon*, Wat. Res., vol.32, N°4, (1998) 1109-1118.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations

Il existe plusieurs méthodes d'élaborations des nanopoudres (nanomatériaux de dimension de 0 et 1), chimiques (Co-précipitation, électrochimie, par microémulsion, Sol-Gel....) ou physiques (ablation laser, vaporisation-condensation, procédé par flash, procédé aérosol, procédé cryogénique, et mécanobroyage....).

Nous avons utilisé deux de ces méthodes : la vaporisation-condensation dans un réacteur solaire appelé procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) et une méthode chimique, la méthode Sol-Gel basée sur la chimie douce.

Dans ce chapitre nous présenterons en détail :

Dans la partie A, les deux méthodes d'élaboration des poudres de ZnO. En premier lieu, on décrit le procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition), ensuite on détaillera la voie Sol-Gel et les conditions de l'élaboration des poudres de ZnO.

La partie B est consacrée au procédé photocatalytique et les méthodes analytiques notamment la préparation des solutions, l'appareillage utilisé et les protocoles expérimentaux.

La partie C est consacrée à l'ensemble des méthodes de caractérisations exploitées dans cette étude tels que les appareils de mesures par: diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie UV-visible, Spectroscopie RAMAN.

II. 1. Méthodes d'élaboration des nanopoudres.

II. 1.1. Elaboration de nanopoudres par SPVD

II. 1.1.1 Principe du procédé

Le procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) est basé sur le principe de vaporisation-condensation, qui est une technique de PVD (Physical Vapor Deposition), utilisant un four solaire (Odeillo, France) dont le principe est donné par la figure II.5.

Ce réacteur est placé au foyer du miroir parabolique (voir figure II.1), sous un flux solaire important. La température peut atteindre 3000°C en un temps très court au niveau du foyer.

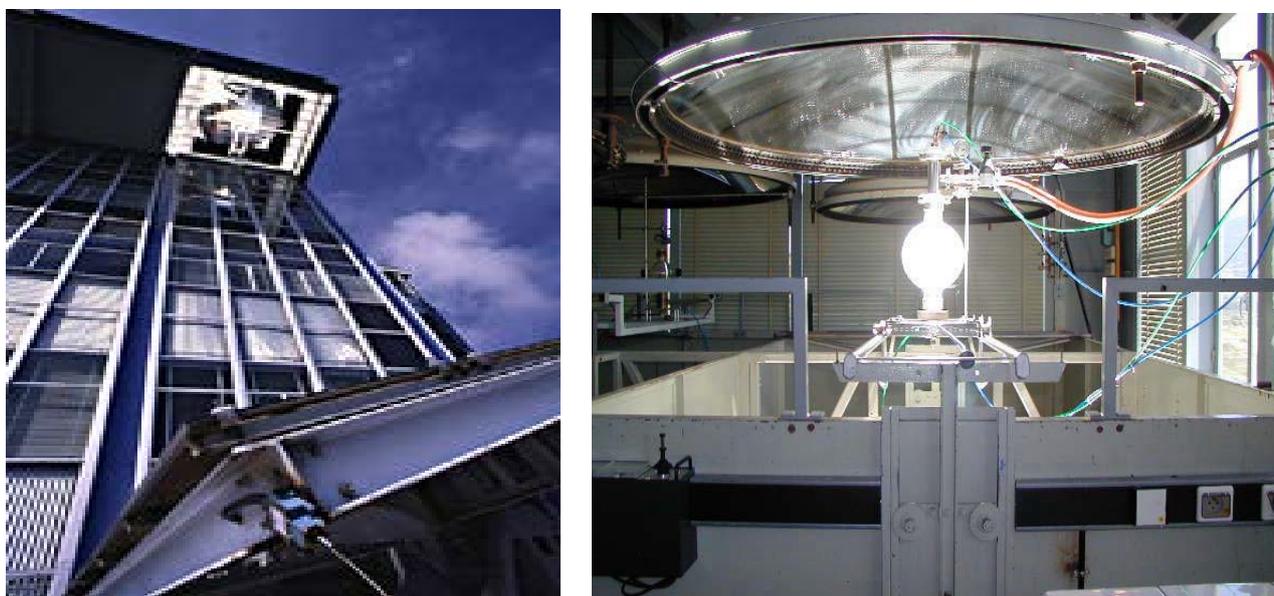


Figure II.1: Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique. (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France) [1]

La figure II.2 montre l'Image du miroir concave et du dispositif de commande. La figure II.3 montre l'ensemble des miroirs du four.



Figure II.2. Le plus grand four d'Europe et sa capacité estimée à 1 MW



Figure II.3. Ensemble des miroirs formant le four.

II. 1.1.2. Description des installations

II. 1.1.2.1. Le Four de 1 MW

Le principe de fonctionnement du four de 1 MW est illustré par la partie droite du schéma général suivant, montrant les héliostats installés sur les terrasses, le bâtiment four et le grand miroir parabolique. L'objectif est de concentrer le rayonnement solaire collecté par la parabole grâce aux héliostats en un point fixe, appelé foyer.

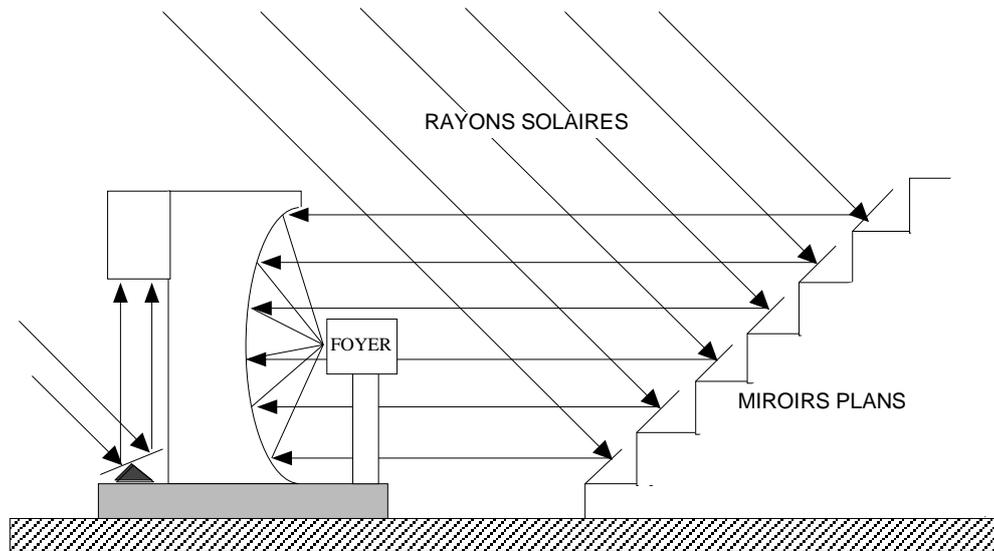


Figure II.4 Description des installations : façade Nord (à droite), le four solaire de 1MW, façade Sud (à gauche) les fours de 1,5 , 2 , 6 kW.^[1]

Chaque héliostat est piloté de telle façon que le faisceau réfléchi éclaire toujours la même partie de parabole parallèlement à son axe. L'héliostat est mobile autour de 2 axes: un axe vertical (Azimut) et un axe horizontal (Site). Il tourne autour de ces axes grâce à des vérins mécaniques à vis-à-billes, et à des moteurs électriques de type pas à pas. Le vecteur de tir est la bissectrice de l'angle formé par le vecteur soleil et le vecteur rayon réfléchi. Le vecteur soleil est calculé à l'aide de polynômes de Tchebychev avec une précision quasi absolue. Le vecteur rayon réfléchi est parallèle à l'axe de la parabole et est constant (pour un tir au foyer de l'installation). La précision du rayon réfléchi est 0,3 milli radian (1/60 de degré).

Le contrôle commande est numérique (coordonnées calculées). Ce type de contrôle commande à deux avantages : il est indépendant du passage de nuages devant le soleil et il

permet de faire varier la distribution spatiale du flux au niveau du foyer. Pour cela, chaque héliostat possède un micro-calculateur. Ces micro-calculateurs sont connectés entre eux grâce à une carte répartiteur qui elle-même est connectée à un ordinateur de pilotage. Les micro-calculateurs des héliostats permettent un suivi automatique du soleil car ils possèdent tous les paramètres de correction géométrique de l'héliostat, les paramètres de calcul de la position du soleil et les tables d'étalonnages des vis-à-billes. Ce procédé décharge l'ordinateur de pilotage de tous les calculs qui sont liés à l'héliostat.

Le miroir parabolique, constitué de facettes concaves, concentre à son tour le faisceau en son foyer. Cette double réflexion est nécessaire car le miroir parabolique et le foyer sont fixes.

II. 1.1.2.2. Les autres Fours

Côté Sud, derrière le miroir parabolique, le bâtiment abrite onze autres installations de différentes puissances : quatre de 1,5 kW, six de 2 kW et une de 6 kW. Certaines sont à axe vertical et d'autres à axe horizontal. Nous décrirons essentiellement le dispositif pour un des réacteurs de 2 kW car c'est sur celui-ci que nous avons travaillé.

Il est constitué d'un miroir concave de 2 m de diamètre, orienté vers le bas pour recevoir les rayons solaires réfléchis verticalement par les héliostats situés sur la terrasse du premier étage. La très courte distance focale (85 cm) limite les pertes de flux lors de la concentration. Ce dispositif permet une concentration du flux d'énergie comprise entre 16000 et 18000. L'ouverture des volets est commandée par un moteur pas à pas, associé à un réducteur : en sortie du réducteur, $\frac{1}{4}$ de tour correspond à 6500 pas et ouvre les volets à 90°.

Légende

P	Miroir parabolique
S	Support d'héliostats
F	Foyer
PR	Porte Réacteur (mobile)
OP	Obturbateur à pales
PO	Porte Obturbateur
L	Lunette
H	Héliostat
RI	Rayonnement Incident
SM	Support Mobile
1	mouvement horizontal (x)
2	mouvement vertical (z)
3	mouvement horizontal (y)

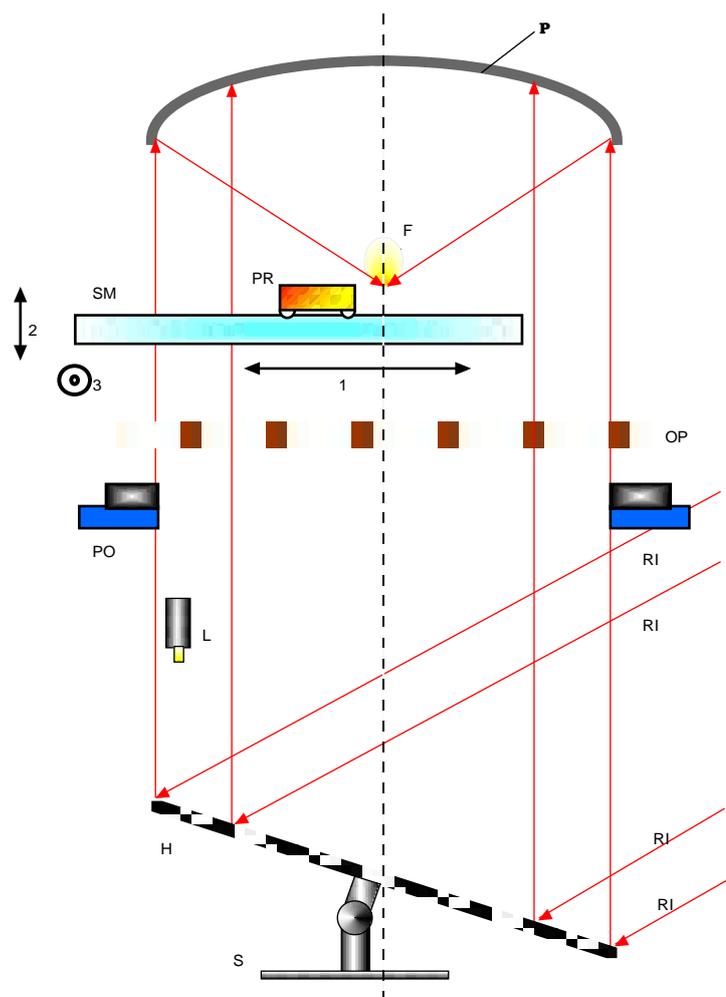


Figure II.5 : Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique. (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France) [1].

II. 1.1.3. Préparation des échantillons de nanoparticules de ZnO

Le principe de la méthode est de faire fondre l'échantillon initial, se présentant sous forme d'une pastille compacte, sur un support en cuivre refroidi par un circuit d'eau. Les vapeurs produites se condensent sur les parois froides du ballon. La taille moyenne des grains constituant la poudre récupérée est généralement inférieure à 100 nanomètres.

II. 1.1.3.1. Protocole expérimental

Nous disposons de plusieurs poudres commerciales micrométriques de ZnO (l'oxyde de zinc pur commercial Alfa Johnson Mathey est pure à 99,9995%). La quantité désirée de poudre est prélevée et pesée grâce à une balance d'analyse de haute précision (type 414 de chez Sauter, précision au dixième de milligramme) : en général, une pastille pèse environ 1,5

grammes. La poudre est ensuite compactée grâce à une presse hydraulique (type C. 5) à une pression n'excédant pas 1 Tonne/cm². Le procédé SPVD est réalisé dans un des réacteurs de 2kW précédemment décrits.

II. 1.1.3.2. Elaboration des nanopoudres de ZnO

L'élaboration des nanopoudres d'oxyde de zinc consiste, à concentrer le rayonnement solaire sur des cibles préparées à partir de poudres commerciales très pures de ZnO. Ces nanopoudres sont préparées, en plaçant la pastille considérée sur une platine en cuivre refroidie à l'eau, qui est placée à son tour sur une gaine munie d'orifices permettant d'amener le gaz. (Air, O₂, Ar, N₂, etc....). Le dépôt se fait sous atmosphère contrôlée à pression constante.

Les nanopoudres obtenues sont récupérés en grattant le dépôt formé sur le doigt froid (tube de cuivre refroidi par l'eau) avec précaution à l'aide d'un pinceau. On nettoie ensuite bien sûr tout le matériel à l'eau distillée, figures II.6.

L'aspect de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD, sous flux d'air, est fibreux comme le montrent les figures II.8. et II.9.

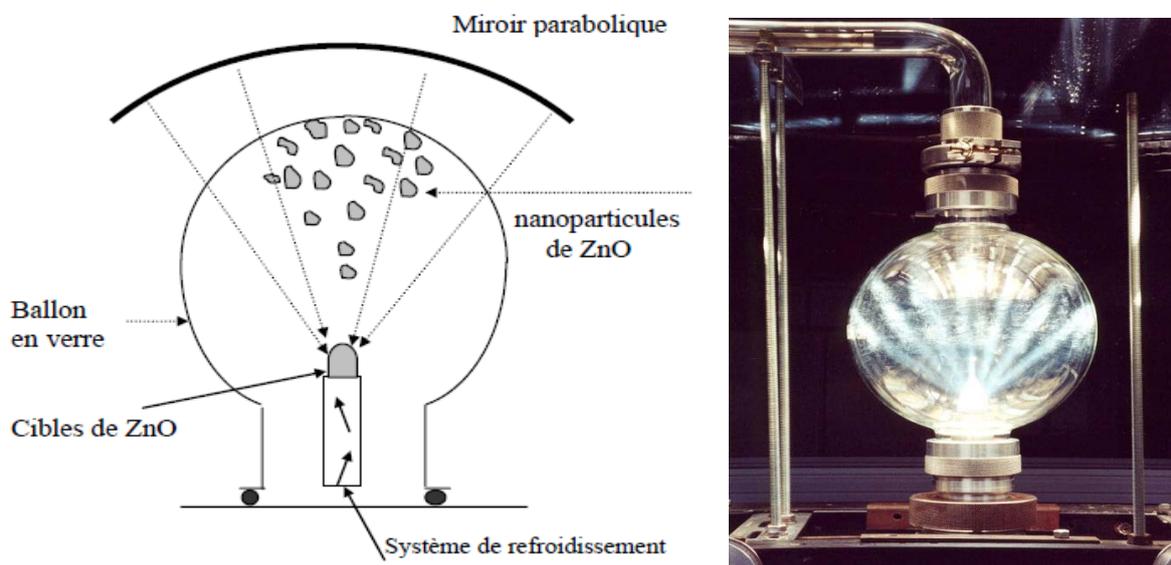


Figure II.6. Schéma du premier réacteur Solaire [1].



Figure II.7. dépôts sur le filtre et sur le ballon après une manipulation de vapo-condensation.



Figure II.8. : Vue de nanopoudres collectées sur le filtre céramique nanoporeux à droite et par condensation sur le doigt froid à gauche.



Figure II.9. : Aspect de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD.

II. 2. Elaboration de nanopoudres par la voie Sol-Gel

Aujourd'hui, à partir du procédé sol-gel, il est possible de synthétiser des matériaux de différentes formes, d'une grande pureté pour des domaines d'applications variés tels que l'optique [2,3], l'électronique [4], le cosmétique, le biomédical et la catalyse.

Le terme sol-gel (solution gélification) a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen en 1845 (la formation d'un verre solide à partir de l'acide silicique exposé à l'air humide). Après un siècle la firme allemande Shott-Glaswerke et pour la première fois utilise le procédé sol-gel à l'industrie.

II. 2.1. Principe sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique dite de « chimie douce » à basse température, inférieure à celles des voies classiques de synthèse [5]. Ce procédé d'élaboration de matériaux permet la synthèse de verres, de céramiques, de composés hybrides organo-minéraux, de matériaux originaux et de photocatalyseurs en poudre à partir de précurseurs en solution.

L'élaboration des oxydes métalliques à partir de cette technique correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » (suspension de particules colloïdales de 1 à 1000 nm au sein d'un liquide), vers un état colloïdal appelé « gel ». Le sol est la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel métallique dans un solvant organique (alcool : éthanol, méthanol...) [6].

Le passage du « sol » au « gel » est une succession de trois étapes de fabrication. La réaction débute par une hydrolyse (action de l'eau) conduisant à la formation de groupes M-OH (M : métal). Cette réaction est suivie d'une polycondensation permettant la formation d'un réseau covalent de liaisons M-O-M tridimensionnel (liaisons de Van Der Waals). Ces deux réactions aboutissent à la gélification, c'est-à-dire au passage du sol au gel à température ambiante, d'où le terme de « chimie douce ». La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement des matériaux de grande pureté et homogène avec des mises en forme diversifiées, à savoir des poudres, des fibres ou des couches minces.

II. 2.2. Voies du procédé Sol-Gel

Il existe deux voies de synthèse sol-gel suivant la nature des précurseurs (organique, inorganique) et des solvants :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de la dissolution de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures, halogénures...) dans une solution aqueuse. Cette méthode peu coûteuse est restée encore très peu utilisée, car elle est difficilement contrôlable. Elle reste privilégiée pour l'obtention de matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$, où M est un atome métallique de valence n (M= Si, Ti, Zr, Zn, Co,.....) et R un groupement organique alkyl ($-C_nH_{2n+1}$), et d'acétates ou de carboxylates (R-OH) dans des solutions organiques. Ce mécanisme de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent. Cette méthode très onéreuse permet d'avoir un meilleur contrôle du mécanisme réactionnel. La voie organique est la voie adoptée et qui sera développée dans ce manuscrit.

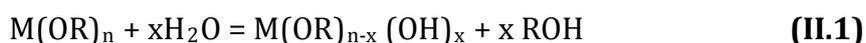
Indépendamment de la synthèse et suivant l'application, les gels doivent être séchés par la suite pour évacuer les solvants. Ce séchage peut être effectué en conditions atmosphériques ou supercritiques afin d'obtenir des xérogels ou des aérogels respectivement.

II. 2.3. Mécanismes réactionnels

Les réactions mises en jeu pour l'élaboration du réseau inorganique du précurseur alcoxyde sont les suivantes :

- **Réaction d'hydrolyse**

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile sur l'atome M avec transfert dans l'état de transition d'un proton vers le groupe - OR chargé négativement, cette étape est suivie directement par le départ du groupe R-OH chargé positivement, par conséquent elle permet la transformation des groupes alcoxydes $M(OR)_n$ en groupes $(M-OH)$ plus un alcool $(R-OH)$, donc elle conduit à l'hydroxylation du précurseur comme indiqué sur la Figure II.10. Elle est présentée dans l'équation-bilan suivante [7] :



Hydrolyse:



Polycondensation:

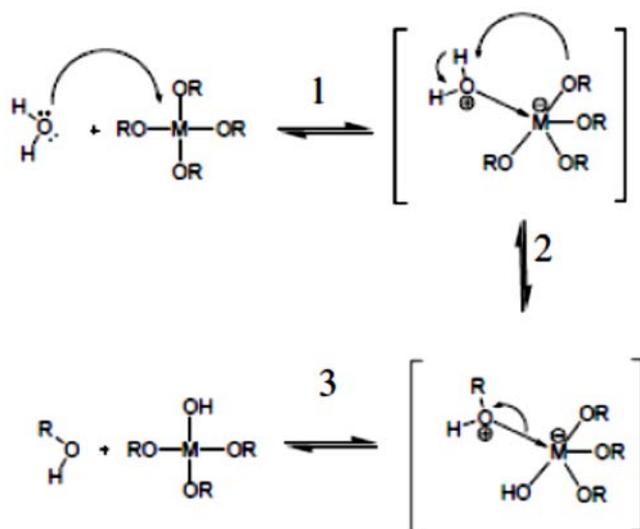
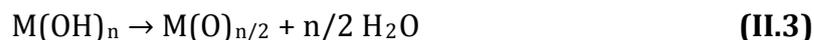


Figure II.10 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

Il faut noter que les alcoxydes et l'eau ne sont pas miscibles, par conséquent, les réactions ont lieu dans un solvant commun, qui correspond de manière générale à l'alcool généré au cours de l'hydrolyse.

- **Réaction de condensation**

La condensation a lieu seulement après l'hydrolyse au moins partielle et/ou totale des alcoxydes, ils vont lier entre eux par une réaction de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH)), Les réactions de condensation vont former un pont « métaloxane » (métal-oxygène-métal : $M-OM$) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal (Équation II.2), dans le cas du Zinc appelées les « Zincoxanes »^[8], qui constituent l'unité élémentaire de base du polymère inorganique, et donc la construction progressivement d'un réseau tridimensionnelle de l'oxyde métallique. Cette réaction est appelée condensation. Cette polymérisation est souvent concomitante avec l'hydrolyse, elle est complexe, à cause de nombreux mécanismes pouvant intervenir dans ces réactions.



Deux mécanismes entrent en concurrence durant l'étape de condensation: **l'alcoxolation** et **l'oxolation** [9].

a. Condensation par Alcoxolation : Les mécanismes d'alcoxolation c'est la réaction de condensation entre deux alcoxydes de métal lorsque l'un des deux est partiellement hydrolysé. Il en résulte la libération d'une molécule d'alcool (désalcoolation). Le mécanisme responsable sera sous la forme suivante :

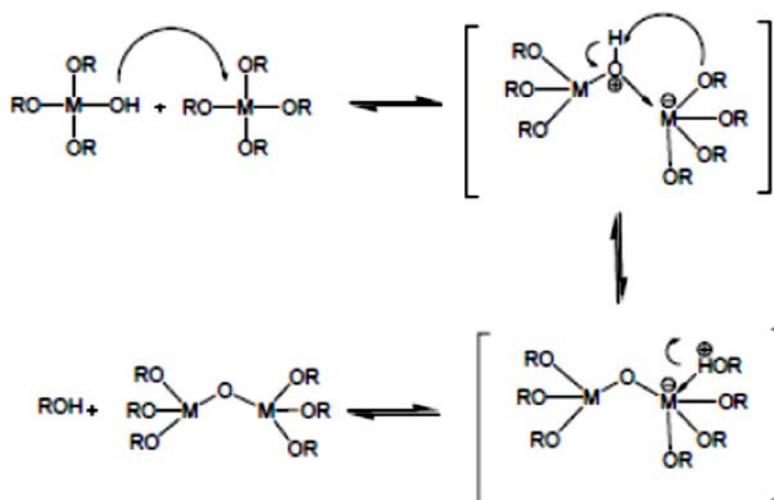
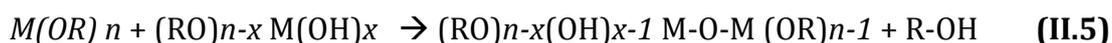


Figure II.11 : Mécanismes d'alcoxolation des alcoxydes M(OR)_n

b. Condensation par Oxolation : Le mécanisme d'oxolation se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. Ce mécanisme conduit à la formation d'une liaison métaloxane et d'une molécule d'eau (déshydratation). La Figure II.12, montre les différentes étapes d'oxolation :

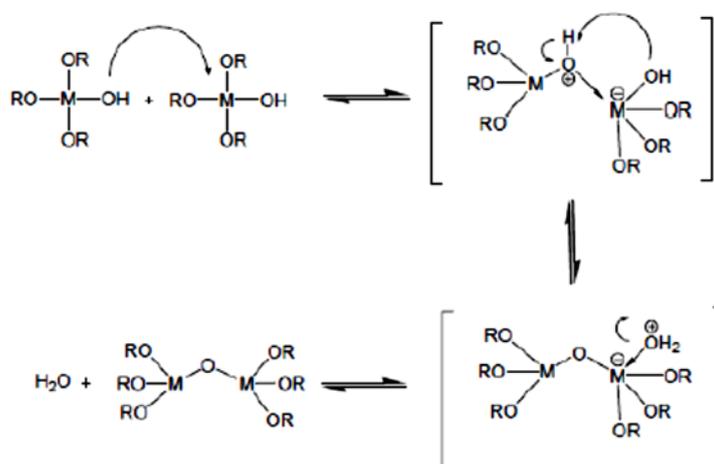


Figure II.12 : Mécanismes d'oxolation des alcoxydes M(OR)_n

À partir de cet instant, l'amas polymérique continue de grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque ces deux réactions sont terminées, toutes les liaisons sont réalisées, un gel est formé.

Au cours de l'avancement des deux réactions, des amas polymériques sont créés et sa taille croît avec le temps et on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. Cette transition Sol-Gel est un processus irréversible [10].

Lorsque ces deux réactions sont terminées, toutes les liaisons sont réalisées, un gel est formé.

II. 2.4. La transition sol-gel

Le procédé sol-gel, comme son nom l'indique, est la transformation d'une phase liquide en une phase solide à travers différentes étapes, qui sont représentées dans la figure II.13.

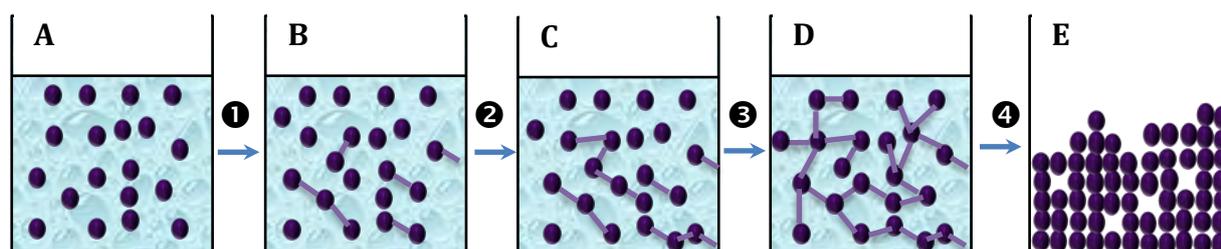


Figure II.13 Différentes étapes du procédé Sol-Gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation.

Cette transformation est commencée par la dissolution d'un alcoxyde dans un solvant. La première étape correspond à une solution homogène d'alcoxyde de Zinc dissoute dans un solvant (A). L'hydrolyse de ces derniers en présence d'eau et d'un catalyseur (1) conduit à des Zincolols $[RO-Zn-OH]$ (2). Au début, des particules colloïdales se forment, c'est l'état « Sol » (B). Ces entités réagissent entre elles par réaction de condensation pour former des Zincoxanes $[RO-Zn-OR]$ [8]. Avec le temps la viscosité de la solution commence à augmenter au fur et à mesure jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant qu'on appelle gel (C). Dans cet état, les particules non encore liées au gel peuvent continuer à

diffuser et à réagir par condensation. La troisième étape (3) correspond à un gel plus dense, où toutes les espèces réagissent entre elles. Cette partie de la transformation sol-gel peut durer plusieurs jours (D). Le solvant ensuite est éliminé (4) pour donner le matériau final sous forme de poudre qu'on appelle xérogèle (E).

II. 2.5. Cas du ZnO

Pour la synthèse du ZnO, un large éventail de précurseurs est utilisé tels que le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétylacétonate de zinc et l'acétate de zinc ou les alcoyles de zinc ou le peroxyde de zinc. Plusieurs protocoles de synthèse sont rapportés pour l'élaboration de nanoparticules par voie sol-gel. Ils sont différents selon les applications visées.

Omri et al. ont introduit un sol d'acétate de zinc dihydraté et de méthanol dans un autoclave à 250°C pendant 5 heures 30 [11]. Les aérogels obtenus dans les conditions supercritiques sont recuits à différentes températures pendant 2 heures. Leurs tailles nanométriques sont comprises entre 38 et 54 nm. Les températures de recuit entre 300 °C et 500 °C présentent des effets concluants sur les propriétés optiques et électriques du ZnO en vue de potentielles applications dans les dispositifs électroniques.

Prabha et al. synthétisent également des nanoparticules de ZnO par le procédé sol-gel pour photodégrader du phénol [12]. La synthèse de ces nanoparticules a été réalisée en mélangeant de l'acétate de zinc dihydraté, de l'éthanol et de l'acide oxalique dihydraté. Les études de dégradation photocatalytique sous rayonnement UV réalisées sur le phénol en présence de ces nanoparticules de ZnO, recuites à 500 °C, montrent que 60 et 70 minutes sont respectivement nécessaires pour une minéralisation totale.

Hayat et al. synthétisent le ZnO par voie sol-gel grâce à une solution de nitrate de zinc et d'alcool polyvinylique dissout dans l'eau [13]. Les poudres nanométriques de ZnO obtenues, recuites à différentes températures, montrent une augmentation de la taille des cristallites lorsque la température de recuit augmente. Cette augmentation engendre un effet négatif sur la dégradation photocatalytique du phénol sous irradiation UV. Il en ressort que le ZnO synthétisé et recuit à 500°C présente un taux de dégradation photocatalytique de 100 % en 30 minutes alors que le ZnO commercial ne dégrade que 50 % en 60 minutes.

Notons que généralement pour la synthèse de nanoparticules de ZnO l'acétate de zinc est retenu comme précurseur ainsi que éthylène-glycol en tant que solvant [14]. Cette voie polymérique est un procédé relativement simple, peu coûteux, permettant, via le contrôle des

paramètres de préparation (température, concentration, nature, pH et solvant), d'obtenir des matériaux de propriétés contrôlées. Pour cette raison, le sol-gel est un procédé idoine en vue de synthétiser les nanoparticules à base de ZnO.

II. 2.6. Facteurs réactionnels

II. 2.6.1. Paramètres influençant les réactions

Nombreux sont les paramètres qui gouvernent les réactions chimiques du procédé sol-gel. Ces différents paramètres influencent le déroulement des réactions chimiques précédemment détaillées et donc les caractéristiques du matériau final lors des étapes de dépôt, séchages et recuit du matériau, sont regroupées dans le tableau II.1 ^[15,16].

Tableau II.1 : Paramètres influençant le processus de polymérisation sol-gel

<p>➤ le taux d'hydrolyse $h = [H_2O]/[M(OR)_n]$.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ $h < 1$: condensation régie par la formation de ponts par alcoxylation → matériaux sous forme de chaînes. ◆ $1 < h < n$: formation de gels polymériques → matériaux sous forme de fibres ou revêtements. ◆ $h > n$: formation de polymères très réticulés, de gels colloïdaux voire de précipités si un grand excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde → matériaux sous formes de gels massifs ou poudres.
<p>➤ le solvant et la dilution:</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ un solvant protique polaire accroît la vitesse d'hydrolyse. ◆ en présence d'un alcool autre que l'alcool parent, on peut avoir des réactions d'alcoolyse modifiant la cinétique de la réaction. ◆ une dilution trop importante conduit à des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes et faisant intervenir le phénomène de diffusion des molécules dans le solvant.
<p>➤ le nombre de groupement alkoxy :</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ quand n augmente, la vitesse d'hydrolyse diminue.
<p>➤ la nature du métal et la polarité de la liaison M-O-R :</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ la réactivité de l'alcoxyde sera d'autant plus importante que la liaison M-O sera ionique.
<p>➤ la nature de R :</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ la vitesse d'hydrolyse augmente avec la longueur et la ramification des chaînes alkyles R.
<p>➤ le pH :</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ en milieu acide, on a catalyse des réactions d'hydrolyse ce qui conduit à des matériaux à chaînes linéaires. ◆ en milieu basique, on favorise les réactions de condensation, ce qui conduit à des matériaux davantage ramifiés. ◆ il influence le potentiel zeta des particules, ce qui modifie les interactions électrostatiques entre ces dernières et règle la floculation ou la gélification du matériau.
<p>➤ la température :</p>	<p>une élévation de la température accroît les cinétiques de réactions. [17].</p>

II. 2.6.2. Recuit thermique des nanoparticules

Le recuit thermique s'effectue après le séchage des matériaux. C'est une opération qui consiste à traiter thermiquement à haute température (entre 300 °C et 500 °C) les poudres d'aérogels obtenues. Il élimine toutes traces de fonction organique (méthanol, éthanol) et de vapeur d'eau. Ce recuit thermique sert surtout à améliorer la cristallinité du matériau élaborée [11]. Au cours du traitement thermique, les nanoparticules s'agglomèrent entre elles et augmentent en taille.

II. 2.7. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

La méthode sol-gel reste cependant un choix intéressant pour plusieurs raisons :

- haute pureté, car les précurseurs organométalliques d'alcoxy peuvent être purifiés par distillation ou recristallisation;
- haut degré d'homogénéité, car les réactifs sont mélangés au niveau moléculaire;
- Une taille uniforme (poudre nanométrique).
- La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- la capacité à obtenir des matériaux contenant de nouvelles distributions de phases.
- Réalisation de plusieurs formes : monolithes, films, fibres, poudres de taille uniforme.
- Addition des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.
- Des températures de préparation plus basse, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.

Tous ces avantages ne laissent pas cette méthode sans inconvénients, qui rendent la synthèse par cette méthode difficile :

- Quelques produits chimiques sont dangereux sur la santé humaine.
- Le problème d'utilisation de grandes quantités de solvants pour obtenir une petite quantité de poudre.
- coût élevé pour la majorité des précurseurs d'alcoolates.
- Longues étapes de traitement.

II. 2.8. Elaboration de nanopoudres de ZnO pur

Dans notre synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur, nous avons opté pour la méthode sol-gel en utilisant les précurseurs suivants :

- ❖ **Acétate de zinc hydraté** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc.
- ❖ **Acide citrique monohydrate**: joue le rôle d'une défloculation pour maintenir les particules en suspension.
- ❖ **Ethylène glycol** : utilisé comme un solvant et agent de polymérisation.

Le tableau II.2, représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés pour préparer ce travail.

Tableau II.2 : Les paramètres physiques et chimiques des précurseurs chimiques utilisés.

Produit chimique	Masse Molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/Cm ³)	Apparence	Formule chimique	et représentation en 3D
Acétate de zinc hydraté	219,5 1	Décomposition à 237°C (hydrate perdre l'eau à 100°C)	—	1,735 g/cm ³ (hydrate)	Solid blanc	C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O	
Acide citrique monohydrate	210,14	153°C [18]	> 175 [18]	1,655 [18]	Cristaux blancs, faiblement déliquescents	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	
Ethylène glycol	62,07	-13 [18]	198 [18]	1,283	Liquide incolore, visqueux inodore	C ₂ H ₆ O ₂	



II. 2.8.1 Les différentes étapes

Pour élaborer les nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) pur par Sol-Gel. nous avons procédé comme suit : à partir de l'acétate de zinc (AZ) dissout dans l'éthylène glycol avec une concentration C_{AZ} et de l'acide citrique (AC) dissout également dans l'éthylène glycol avec une concentration C_{AC} , Les deux quantités d'Acétate de Zinc et d'Acide Citrique sont pesées en utilisant une balance électronique de type SCALTEC SBC22 de précision 0,001mg.

Nous mettons les deux solutions dans un bain d'huile de silicone chauffé à une température bien fixée ($T=130^{\circ}\text{C}$). On utilise un agitateur magnétique possédant un thermo-contact, pour assurer la fixation de la température du bain et l'homogénéité des solutions. On mélange les deux solutions, ce qui conduit à la formation à un gel visqueux et transparent et homogène suivant les conditions de préparation. Qu'on laisse dans le bain, sous agitation jusqu'au dégagement totale du gaz d'acide acétique et de l'eau. La figure II.14, représente le dispositif de synthèse de la poudre.

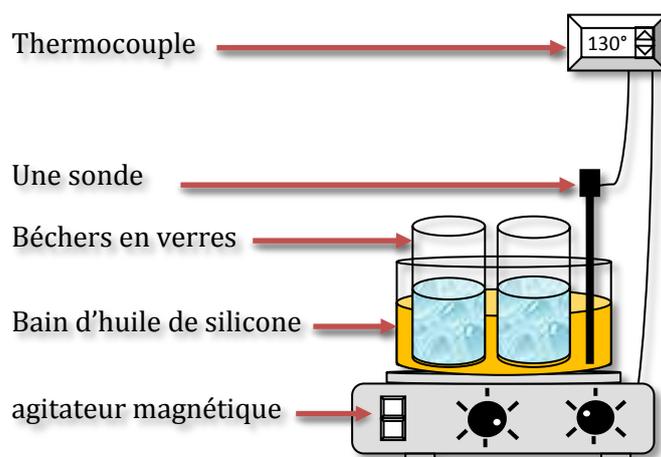


Figure II.14 : Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres de ZnO par la voie sol-gel

Finalement, l'obtention des nanopoudres se fait en calcinant le gel à 500°C afin d'éliminer toutes traces de fonctions organiques et l'eau emprisonnée dans le gel.

La calcination des échantillons est réalisée en utilisant un four de type MF120 à température maximale 1200°C , dans des nacelles supportant des températures élevées. Cette étape finale de l'expérience permet de transformer le gel en une poudre. Le cycle de ce traitement thermique est le suivant (figure II.15)

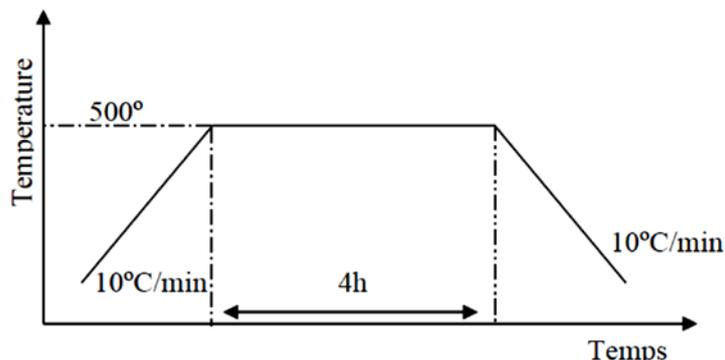


Figure II.15 : Schéma du cycle de calcination.

II. 2.8.2. Conditions expérimentales

Dans le but d'obtenir une meilleure qualité de ZnO (taille de grains très fines), La préparation des poudres a été réalisée en variant quelques conditions telles que :

- Le rapport entre les concentrations des précurseurs AZ et AC, C_{AZ}/C_{AC} .
- La température du bain.
- La température de calcination.

II. 2.8.2.1. Influence de la concentration

Le tableau (II.3) définit les différentes conditions expérimentales pour préparer des poudres de ZnO en étudiant l'influence de la variation de concentration des précurseurs:

Tableau II.3 Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO.
Influence de la variation du rapport C_{AZ}/C_{AC}

Echant.	Concentration de (AZ) : C_{AZ} (mole/l)	Concentration de (AC) : C_{AC} (mole/l)	C_{AZ}/C_{AC}	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
CZSG1	0,5	0,5	1	2h	130	500
CZSG2	0,5	1	0,5	2h	130	500
CZSG3	0,25	2,5	0,1	2h	130	500
CZSG4	0,15	2,5	0,06	2h	130	500

II. 2.8.2.2. Influence de la température de gélification

Le tableau (II.4) représente les échantillons préparés en faisant varier la température de la gélification, avec un rapport C_{AZ}/C_{AC} égal à 0,06 [15].

Tableau II.4 Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO.
Influence de la température de gélification.

Echant.	C_{AZ}/C_{AC}	Temps de gélification	Température de gélification (°C)	Température de calcination (°C)
TZSG1	0,06	6h	80	500
TZSG2	0,06	6h	100	500
TZSG3	0,06	6h	130	500
tzSG4	0,06	6h	150	500

II. 2.8.2.3 Influence du temps de gélification

Le tableau (II.5) représente les échantillons préparés en en faisant varier le temps de gélification, avec le rapport C_{AZ}/C_{AC} égal à 0,06 et la température du bain fixé à 130°C.

Tableau II.5 Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO.
Influence du temps de gélification.

Echant.	C_{AZ}/C_{AC}	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
tZSG2	0,06	6h	130	500
tZSG3	0,06	8h	130	500
tZSG4	0,06	15h	130	500
tZSG5	0,06	22h	130	500

L'organigramme suivant (figure II.16) résume les différentes étapes de la synthèse de ZnO pur :

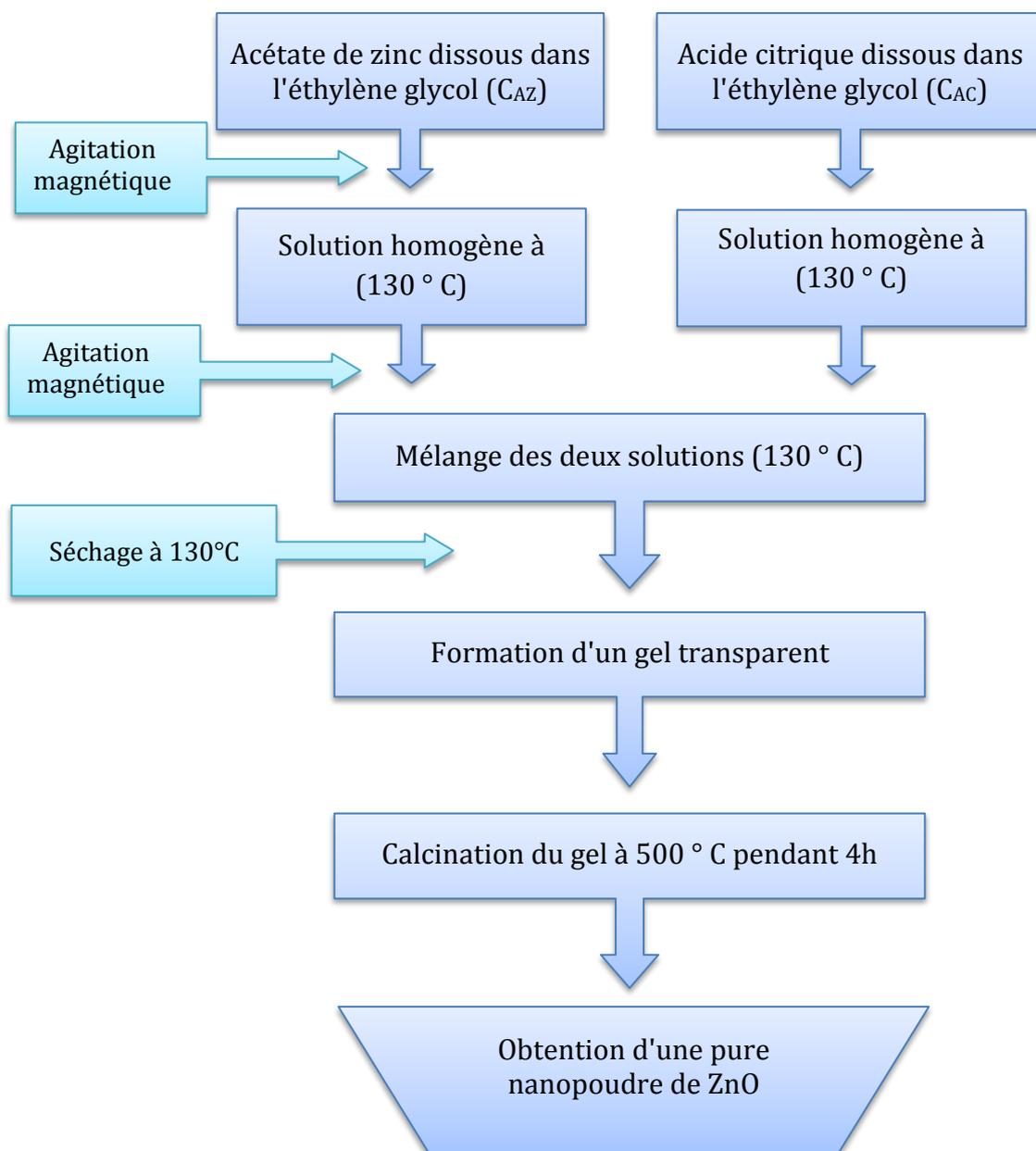


Figure II.16 : Organigramme de la procédure sol-gel présentant les différentes étapes de la synthèse de de nanopoudres d'oxyde de zinc pur.

II. 3. Techniques expérimentales et méthodes analytiques

II. 3.1. Appareillage analytique

II. 3.1.1. Polluant

Le nom Gentiane Violet (GV) est le nom commun donné au mélange de méthyle violets 2B, 6B et 10B selon que la molécule contient 4, 5 ou 6 groupements méthyle. On appelle parfois cristal violet ou violet de Paris le méthyle violet 10B, tandis que le méthyle violet 2B est connu en tant que violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente, utilisé surtout en microbiologie :

- dans la coloration de Gram.
- dans certains milieux sélectifs (par exemple, dans la gélose de Drigalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif). Sa couleur se rapproche des pétales de la gentiane dont il tire son nom.

Sa formule chimique est $C_{25}H_{30}ClN_3$ et sa masse molaire est égale à $407,98 \text{ g mol}^{-1}$. Le GV est un composé chimique souvent utilisé comme indicateur coloré de pH avec un $pK_a = 1,6$. En effet, il possède des propriétés halochromiques. La forme jaune à $pH < 1,6$ et la forme bleue violet à $pH > 1,8$.

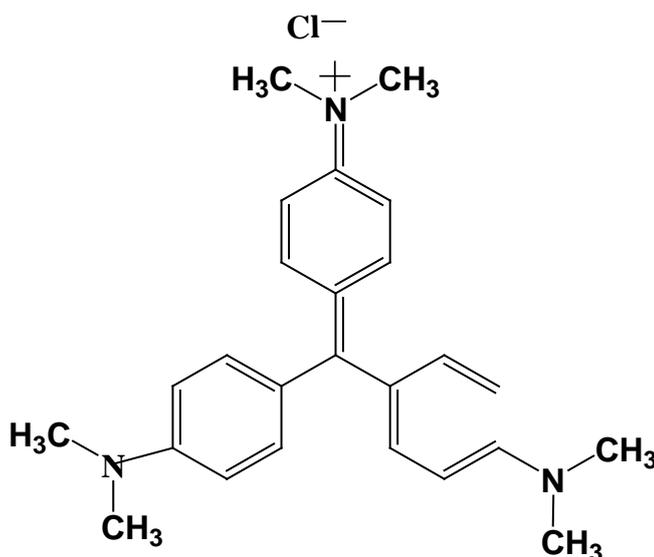


Figure II.17. Structure chimique du violet de gentiane.
Il s'agit ici du méthyle violet 10B.

II. 3.1.2. Les analyses

Les analyses des expériences d'adsorption du colorant (Gentiane Violet (GV)) à la surface du catalyseur et les expériences de sa dégradation photocatalytique en présence du ZnO-SG ou le ZnPO-SPVD sont effectuées par le suivi de la variation de la concentration du colorant en solution aqueuse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à 582 nm.

II. 3.1.3. Dispositif d'irradiation photocatalytique

Les expériences de la photocatalyse ont été effectuées à l'aide d'une lampe UV-A 24 W (Philips PL-L) émettant dans une région de longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm, avec un pic d'émission centré à $\lambda_{\max} = 360$ nm, donnant une énergie de photoionisation de 60 Wm^{-2} , détectée par un radiomètre à UV. La lampe UV est placée en face et à une distance de 5 cm du bécher contenant la solution du colorant. Une quantité du catalyseur (ZnO-SG ou ZnO-SPVD) est introduite dans le bécher pour former une suspension. La réaction de la dégradation photocatalytique du colorant étudié débute lorsqu'on allume la lampe UV.

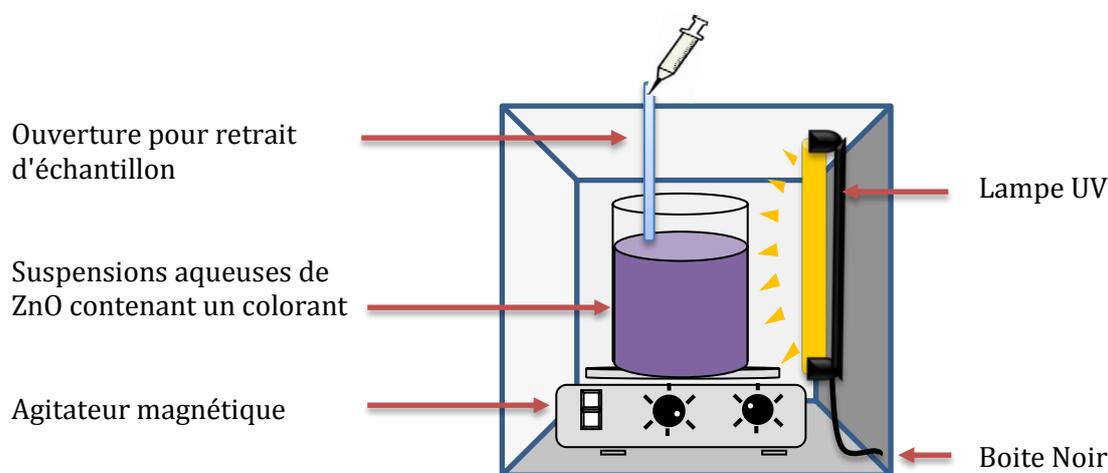


Figure II.18 : Représentation schématique du photoréacteur.

Le même dispositif a été utilisé dans l'étude du phénomène d'adsorption, sauf que dans ce cas, la lampe UV est omise.

II. 3.2. Techniques expérimentales

II. 3.2.1. Préparation des solutions aqueuses du colorant

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans de l'eau ultra pure, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer (100 mg L^{-1}). Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique.

II. 3.2.2. Préparation des solutions des mélanges colorant/sels

On prépare 200 mL d'une solution colorée de concentration égale à 100 mg L^{-1} ; d'autre part, une solution de sels (NaHCO_3) de concentration égale à $5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ est préparée. Une certaine concentration de la solution de sels est rajoutée à un certain volume de la solution aqueuse du colorant, de façon à compléter un volume global de 50 mL. Ce mélange est introduit dans le dispositif expérimental, en présence de 1 g L^{-1} du catalyseur.

II. 3.2.3. Variation de la valeur du pH initial

Le pH initial de la solution aqueuse du colorant est modifié, en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de décoloration de la solution colorée, par addition de quelques gouttes de H_2SO_4 ou de NaOH . Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

II. 3.3. Protocole expérimentale

II. 3.3.1. Etude d'adsorption

Toutes les études d'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs ont été menées dans un bécher de 100 mL parfaitement agité par un agitateur magnétique à une température contrôlée de (25°C). La solution du colorant ($V= 50 \text{ mL}$) à une concentration désirée est introduite dans le réacteur avec une teneur donnée du catalyseur sous forme de poudre de ZnO .

A l'instant $t = 0 \text{ min}$, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés par une seringue à différents temps de contact. Les échantillons contenant de la poudre de ZnO sont filtrés sur filtres Millipores en plastique de $0,2 \mu\text{m}$. Les concentrations en colorant sont analysés par spectrométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde variable ($200 \text{ à } 800 \text{ nm}$).

II. 3.3.2. Etude de la dégradation photolytique (photolyse directe)

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse du colorant est irradiée par une lampe UV émettant à 360 nm, en absence des particules de ZnO. Le même mode opératoire du protocole d'adsorption est suivi pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passage par l'étape de filtration.

II. 3.3.3. Etude de la dégradation photocatalytique

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous. Une solution aqueuse du colorant est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en générale 100 mg L⁻¹. Un volume de 50 mL de la solution du colorant à une concentration donnée est introduit dans le dispositif expérimental avec le catalyseur sous forme de poudre en suspension, l'agitation de la suspension est mise en route.

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 composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un 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 atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égale à 15 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quel que soit le couple adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 20 minutes.

Après 20 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant $t = 0$ min de la cinétique de dégradation photocatalytique, la lampe est allumée et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du colorant à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers.

Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore 0,2 μm . L'analyse est effectuée dans les minutes qui suivent le prélèvement par un spectrophotomètre UV-Visible.

II. 3.4. Spectre UV-Visible du Gentiane Violet(GV)

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont généralement enregistrés à l'aide de spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes.

La figure II.19 représente le spectre du Gentiane Violet(GV) obtenu à pH naturel (pH= 6,3). Le spectre montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 582 nm est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et une bande d'absorption plus faible dans la région de l'ultraviolet situé à 300 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$).

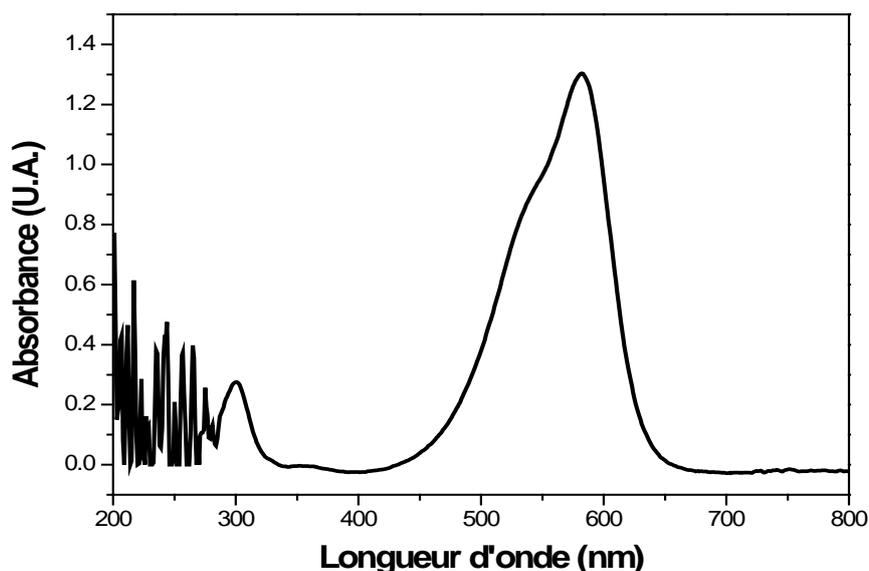


Figure II.19: Spectre d'absorption UV-Visible du Gentiane Violet (GV) en solution aqueuse à pH= 6,3. Condition : [Gentiane Violet]= 10 mg L⁻¹.

II. 3.4.1. Mesure de la concentration du colorant en solution

La détermination de la concentration du colorant du Gentiane Violet (GV) est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times L \times C \quad (\text{II.6})$$

Où ε_{λ} = coefficient d'extinction du chromophore ($\varepsilon = f(\lambda)$)

L = longueur de l'échantillon en cm

C = concentration molaire de la solution

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

La longueur d'onde du maximum d'absorption de Gentiane Violet(GV) est située à 582 nm. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 5 à 20 mg L⁻¹ à pH naturel, la courbe d'étalonnage du colorant est donnée par la courbe de la figure II.20.

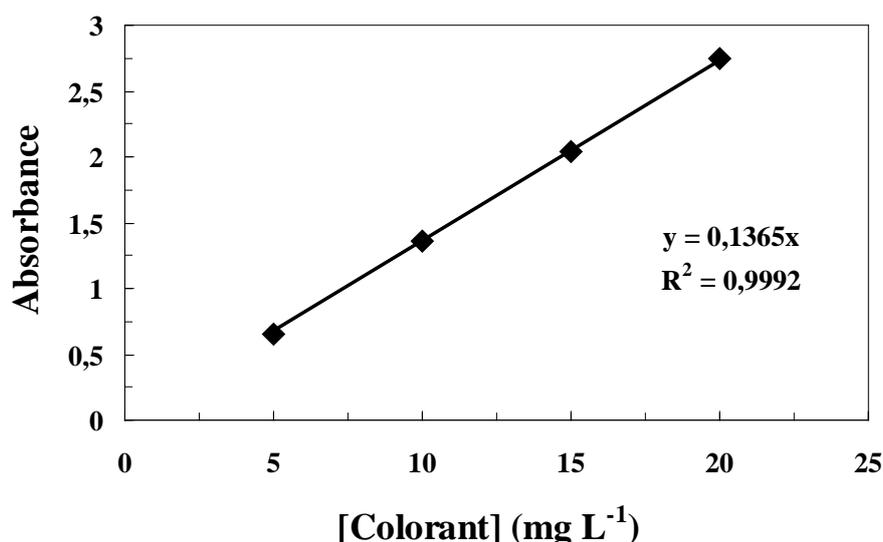


Figure II.20 : Courbe d'étalonnage du Gentiane Violet (GV) obtenue par spectrophotométrie UV-Visible : ([Gentiane Violet]₀ = 5 - 20 mg L⁻¹, pH = 6,1 ± 0,2).

Dans ce travail, la concentration en colorant de 10 mg L⁻¹ a été choisie dans la plupart des expériences, on s'attend que cette valeur présente la concentration caractéristique moyenne des colorants dans l'eau usée de l'industrie textile [19,20,21]. En outre, cette valeur de concentration donne un temps de contact largement suffisant pour le bon suivi de l'évolution de la concentration en fonction du temps de traitement, et permet aussi de suivre l'absorbance par spectrophotomètre sans avoir recours à des dilutions de la solution du colorant.

II. 4. Techniques de caractérisation des nanopoudres de ZnO

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation, et pour être certain d'obtenir un matériau de bonnes propriétés optoélectroniques, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés optiques et structurales du matériau élaboré.

Dans ce but nous avons caractérisé les nanopoudres d'oxyde de zinc par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation et l'étude de la microstructure, la spectroscopie RAMAN et la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

II. 4.1. Diffraction des rayons X

II. 4.1.1. Appareillage

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Panalytical X'PERT PRO du Département de Physique de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 (Figure II-21). La radiation utilisé est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}=1,5406 \text{ \AA}$).



Figure II.21 Diffractomètre de type (Panalytical X'PERT PRO)

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg. Figure (II.22) [22].

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

Où :

- d_{hkl} : est la distance interréticulaire séparant deux plans d'indices de Miller (hkl).
- λ : la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.
- θ : est le demi-angle de diffraction des rayons X.
- n : un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

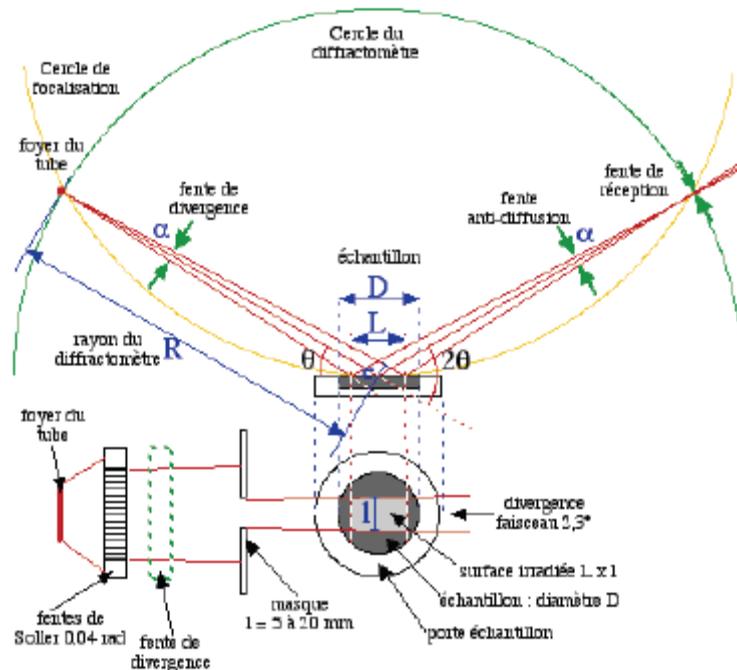


Figure II.22 Schéma de principe du diffractomètre

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité

cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince.

Le spectre DRX d'une poudre de ZnO stoechiométrique standard, selon la table ASTM (American Society of Testing Materials) ou JCPDS N°00-36-1451, est présenté sur la Figure II.23. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différentes raies de diffraction mesurées sur nos échantillons de ZnO.

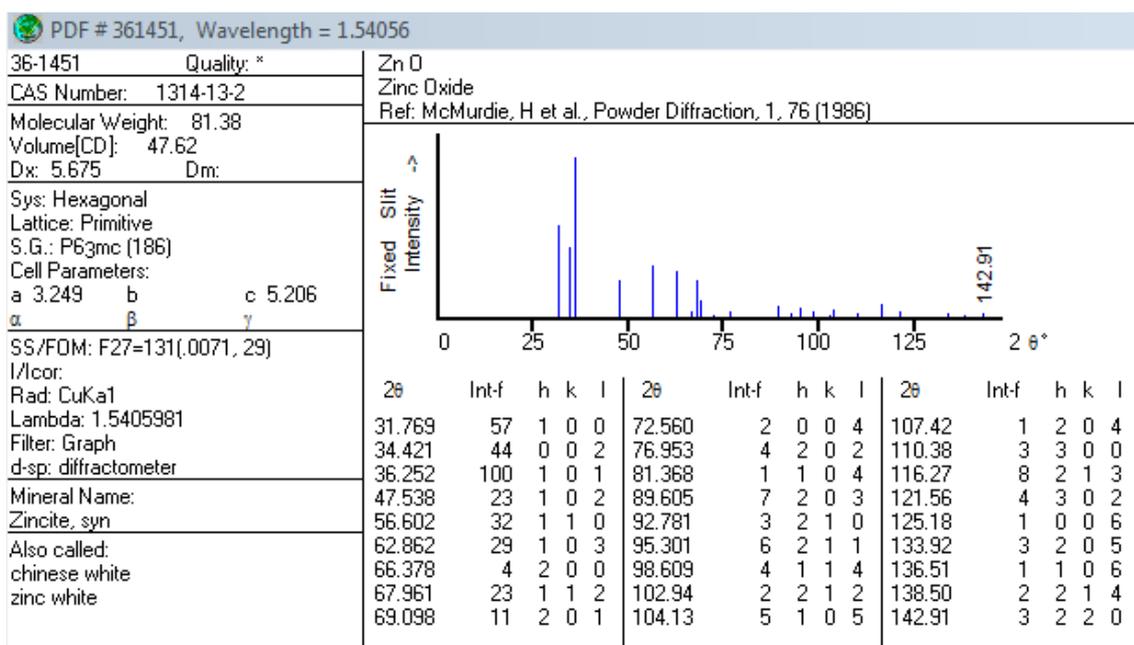


Figure II.23. Spectre de diffraction des rayons X (XRD) par une poudre de ZnO Würtzite (carte JCPDS N° 00-36-1451).

II. 4.1.2. Calcul des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Le calcul des paramètres de maille (a et c) de ZnO hexagonale se fait en utilisant les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl} et la loi de Bragg (II.7).

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.8})$$

Cette équation nous permet de déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$. La mesure des paramètres de maille donne une

indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique du paramètre de maille de ZnO, $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$.

Selon la loi de Bragg, on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta_{(100)}} \quad (\text{II.9})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} \quad (\text{II.10})$$

II. 4.1.3. Calcul de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, permet de calculer la taille moyenne «D» des grains par la formule de Scherrer^[23] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.11})$$

Où :

D désigne la taille de grain. ([D] = nm).

θ_{hkl} la position du pic.

λ la longueur d'onde de diffraction.

β la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

II. 4.2. Spectroscopie RAMAN

Parmi les méthodes d'analyse instrumentales, les techniques de spectroscopie vibrationnelle se sont imposées depuis longtemps. Parmi ces techniques, la spectroscopie Raman qui exploite un effet qui tient son nom d'un physicien indien, **Sir Raman**, qui est le premier en 1928, qui a mis en évidence ce phénomène (il obtint le prix Nobel pour cela en 1930) ^[24].

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

II. 4.2.1. Principe de fonctionnement

Le principe d'analyse de cette technique, consiste à exciter un matériau transparent à l'aide d'un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 , de type laser (Figure II.24). La majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée. Lors de la diffusion de la lumière, trois cas peuvent être envisagés :

- **RAYLEIGH** si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.
- **RAMAN STOCKES** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($\nu=0$) à l'état excité E_1 ($\nu=1$).
- **RAMAN ANTI-STOCKES** si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($\nu=1$) à l'état fondamental E_0 ($\nu=0$).

Pour la diffusion Raman inélastique (Stokes et anti-Stokes), la variation d'énergie renseigne sur l'écart d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle de la molécule concernée.

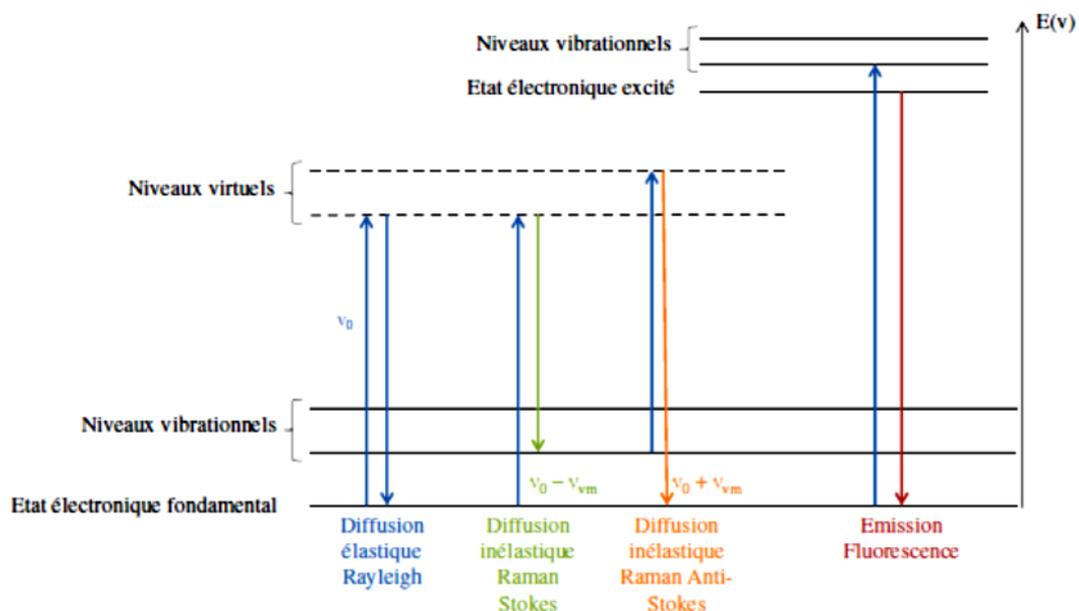


Figure II.24 : Diagramme énergétique des différentes transitions inélastique et élastique lors de l'analyse Raman. ν_0 est la fréquence d'excitation du laser et ν_{vm} est la fréquence de vibration de la molécule analysée.

Cela se traduit par des raies de diffusion, Il est à noter que les spectres Raman sont généralement étudiés dans la région des raies Stokes.

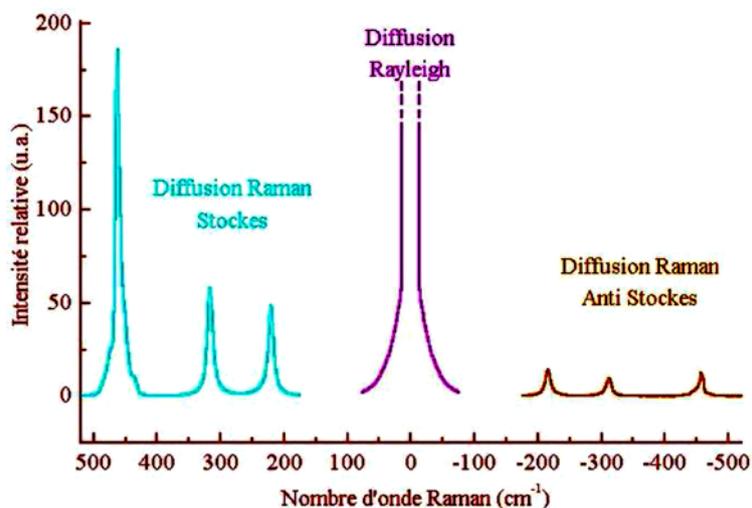


Figure II.25 : Spectre de la diffusion Raman

Le spectre Raman à température ambiante du nanocatalyseur ZnO est présenté sur la figure II.26. L'identification de phases ou de composés chimiques peut être obtenue à partir de ce spectre, propre au ZnO.

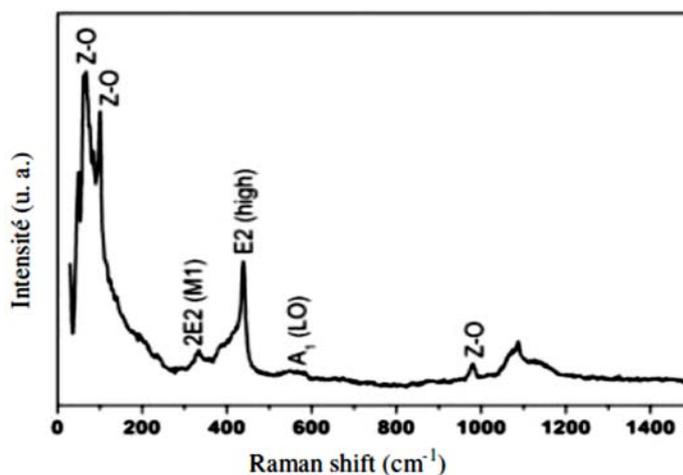


Figure II.26 : Spectre Raman des nanoparticules de ZnO [25]

II. 4.2.2. Appareillage.

Dans notre étude, les spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Renishaw inVia présenté dans la figure II.27.



Figure II.27 : Dispositif expérimental de l'appareillage (micro-Raman).

Les éléments de base formant un spectromètre micro raman sont représentés dans la figure (II.28).

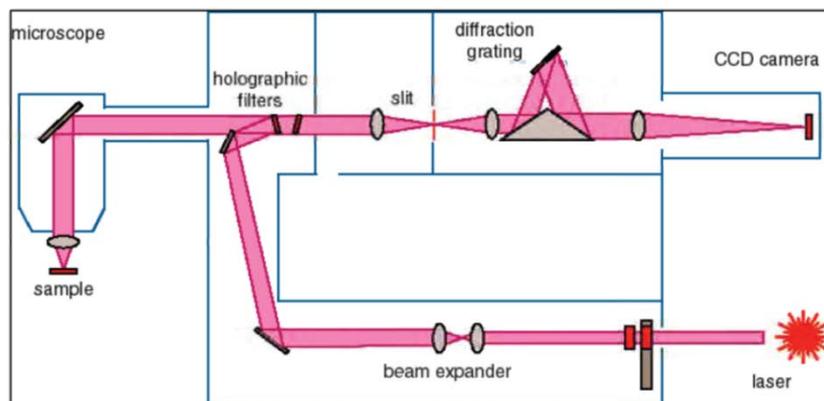


Figure II.28 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman (Renishaw).

- **source laser :**

Le laser fournit une radiation monochromatique de longueur d'onde stable et connue (632,2 nm). Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infrarouge (NIR) que l'on utilise selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.

- **Microscope.**

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

- **Filtre de réjection.**

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type « notch » est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

- **Monochromateur**

Les photons diffusés arrivent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde.

- **Détecteur.**

Le type de détecteur est CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400 nm et 1 μm .

II. 4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [26]. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure II.29 a). L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. La figure II.29 b ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. L'ensemble des rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon et permet donc de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

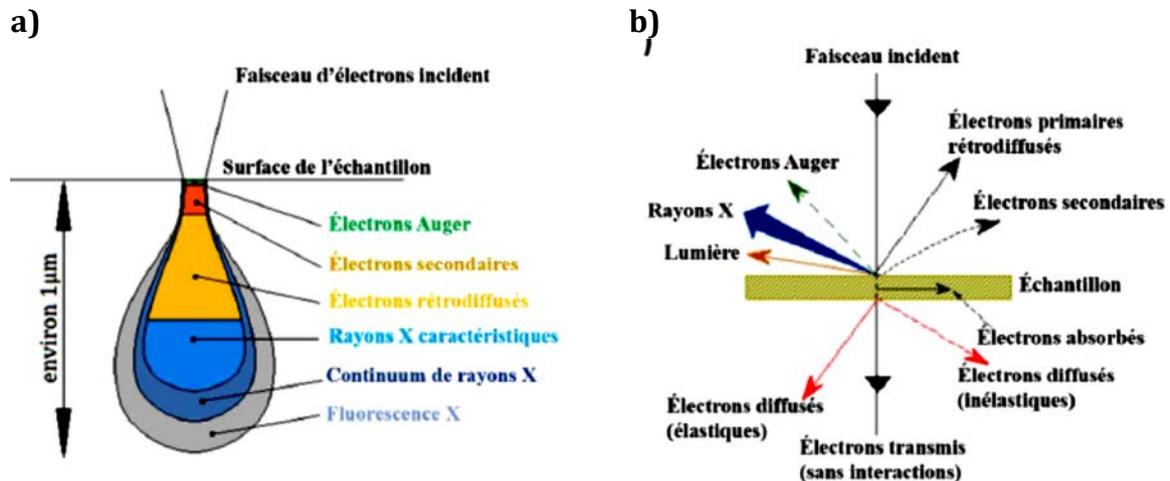


Figure II.29 : a) Poire d'interaction ^[27] et b) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon ^[28].

La morphologie de nos échantillons a été observée par le microscope électronique à balayage Hitachi S-4800 qui est installé au sein de l'IEM (Institut Européen des Membranes) à Montpellier-France, (Figure II.30). Nous utilisons des faibles tensions d'accélération de l'ordre de 2kV, afin de minimiser les effets de charge et de contamination des dépôts. En plus, nous avons métallisé les échantillons semi-conducteurs en déposant à leur surface une fine couche de platine (Pt). Ce microscope utilise un faisceau d'électrons accéléré de 500 V à 30 kV et offre une résolution maximale de 1 nm. Pour l'imagerie, le MEB Hitachi S-4800 utilise des détecteurs d'électrons secondaires et de rétrodiffusion.

Pour le stockage numérique et le traitement d'images, le microscope S-4800 utilise un système de capture d'image. Il peut contenir à la fois trois échantillons. La taille maximale d'un échantillon est de 100 mm. L'étage d'échantillonnage peut tourner 360° et incliner de -5° à 70° (Figure II.30).



Figure II.30 : Microscope électronique à balayage (Hitachi, S-4800).

II. 4.4. Spectrophotomètre UV-Vis

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800nm). Cette technique permet la mesure de la transmittance et l'absorbance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g), dont le principe de fonctionnement repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamentale vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme d'un photon.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis:

- ❖ Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- ❖ Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis).
- ❖ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est représenté sur le schéma de la figure II.31.

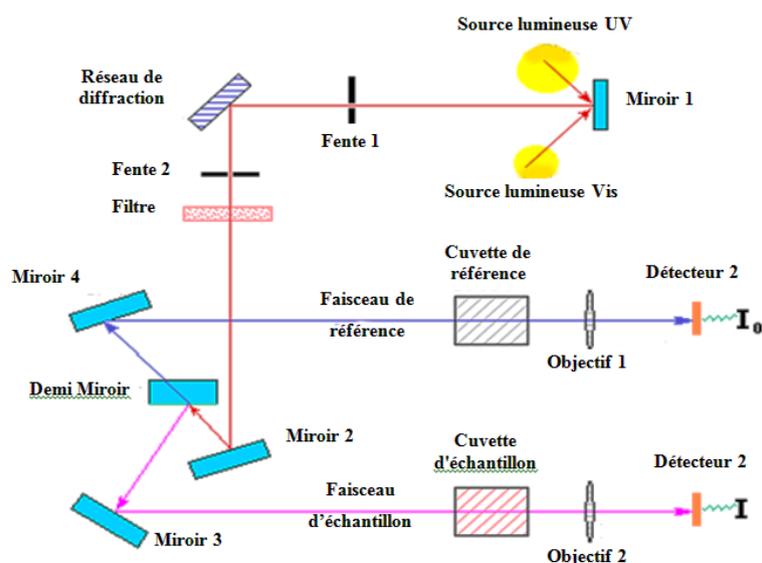


Figure II.31 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Dans cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UUV 3101 PC),

SHIMADZU UV-3101 PC UV-VIS-NIR est un spectrophotomètre à double faisceau, apportant des solutions dans l'analyse des films, des poudres, des revêtements, des matières plastiques et des liquides. Il contenait deux ensembles de trois réseaux pour couvrir la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge proche ($190 \text{ nm} < \lambda < 3200 \text{ nm}$ avec une résolution de 5 nm). Les données sont acquises à travers trois modes de base: balayage de longueur d'onde, quantitatifs et de la numérisation du temps, avec le logiciel permettant le contrôle de tous les paramètres d'acquisition et formats de stockage.

Références bibliographiques « Chapitre II »

- [1] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2005).
- [2] M.V. Artemyev, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission*, Nano Lett., 1 (2001) 309–314.
- [3] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities*, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures, 13 (2002) 403–407.
- [4] L. Bányai, S.W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, World Sci. Ser. At. Mol. Opt. Phys., 2 (1993) 241.
- [5] E. Rude' Payro', J. Llorens Llacuna, *Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition*, Journal of Non-Crystalline Solids. 352 (2006) 2220–2225.
- [6] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, (1990).
- [7] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Chemical modification of alkoxide precursors*, J. Non. Cryst. Solids, 100, (1988) 65–76.
- [8] D. Prochowicz, K. Sokołowski, J. Lewi' nski, *Zinc hydroxides and oxides supported by organic ligands: Synthesis and structural diversity*, Coordination Chemistry Reviews. 270–271 (2014) 112–126.
- [9] J. Livage, D. Ganguli, *Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review*, Solar Energy Materials & Solar Cells. 68 (2001) 365–381.
- [10] C. Jeffrey Brinker and G.W. Scherer, *hydrolysis and condensation II: Silicates*, *Sol-gel science*, Academic Press Boston, (1990) 96–233.
- [11] K. Omri, A. Bettaibi, I. Najeh, S. Rabaoui, K. Khirouni, L. El Mir, *Role of annealing temperature on electrical and optical properties of ZnO nanoparticles for renewable energy applications*, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 27 (2016) 226–231.
- [12] I. Prabha, S. Lathasree, *Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxidetitania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies*, Mater. Sci. Semicond. Process., 26 (2014) 603–613.
- [13] K. Hayat, M.A. Gondal, M.M. Khaled, S. Ahmed, A.M. Shemsi, *Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water*, Appl. Catal. A Gen., 393, (2011) 122–129.
- [14] T. Ait Ahcen, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2005).
- [15] P. Colomban, *Méthodes chimiques et procédés sol-gel : ou la mise en oeuvre de poudres ultrafines*, L'industrie céramique, 792 (1985) 186–196
- [16] S. Sakka, H. Kozuka & S.-H. Kim, *Various factors affecting the conversion of silicon alkoxide solutions to gels*, Proceedings of the 3rd international conference on Ultrastructure processing of ceramics, glass and composites, Février 1987, San Diego; edited by J. D. Mackenzie, New York, (1988) 159–171
- [17] H. Gao, J. Yang, *Nanoscale Silicon Dioxide Prepared by Sol-Gel Process*, J. Mod. Appl. Sci., 4 (2010) 152–156.
- [18] J. Brincker, G. W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*. (1990): Academic Press.
- [19] S. Dai, W. Song, Y. Zhuang and H. Yan, *Biotechnical treatment of wastewater containing azo dyes*. In: Proceedings of the 4th Mainland- Taiwan Environmental Technology Seminar, 1 (1996) 407–41.
- [20] I. Arslan and I. Akmehtmet Balcioglu, *Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study*. Dyes and Pigments, 43 (1999) 95–108.
- [21] M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine*, J. Catal, 201 (2001) 46–59.
- [22] A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (2004).
- [23] P. Scherrer, *Göttinger Nachr, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, 2 (1918) 98–100.
- [24] C. V. Raman, *The molecular scattering of light*. Nobel Lectures: Physics, 1922–1941 (1930) 267–275

- [25] M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guermazi, *Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method*, Superlattices Microstruct., 85 (2015) 7-23.
- [26] D. C. JOY & C. S. JOY, *Scanning electron microscope imaging in liquids - some data on electron interactions in water*, Journal of Microscopy, 221(2), (2006) 84-88
- [27] E. Haye, *Substitution anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO₃ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron*, University of Namur (2016).
- [28] C. COLLIEX, , La Microscopie Electronique, Darmstadt, germany. 125 (2008).

Chapitre III

Caractérisation des catalyseurs de ZnO obtenues par SPVD et SG

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de développer des nanocatalyseurs ayant des propriétés de structure requises pour améliorer leurs performances photocatalytiques.

Le chapitre III débute donc par la caractérisation des catalyseurs nanopoudres d'oxyde de zinc synthétisés par deux méthodes ; la méthode de chimie douce sol-gel et la méthode SPVD, dans le but de s'informer sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des deux catalyseurs obtenus ce qui va permettre d'optimiser leurs conditions de synthèse. Ces paramètres ont été choisis comme amorçage à la série envisagée à cause de quelques résultats antécédents jugés satisfaisants, entre autre le travail de T. Ait Ahcène et notre équipe de recherche S. Hamdallou, L. Arab et sous la direction de Prof. K. Guergouri. Tous ces résultats sont enregistrés dans la parties A et B.

Il se poursuit par une comparaison entre les différents résultats obtenus par les deux méthodes, dans la partie C.

III. 1. Caractérisation des Nanopoudres obtenues par la méthode sol-gel.

III. 1.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X :

Les analyses structurales des nanopoudres de ZnO préparée par la méthode sol-gel, ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de type Bruker -AXS-D8- Advance à anode de cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0,15418$ nm et un monochromateur de graphite.

La figure III.1 présente les diffractogrammes des rayons X de ZnO préparé par la méthode sol-gel en utilisant les conditions expérimentales suivantes :

- Le rapport des concentrations de l'acétate de zinc (C_{AZ}) et l'acide citrique (C_{AC}) égal à 0,06.
- La température de gélification $T^{\circ}g = 130^{\circ}C$.
- Le temps de gélification $t_g = 6h$.
- La température de calcination $T^{\circ}c = 500^{\circ}C$.
- Le temps de calcination $t_c = 4h$.

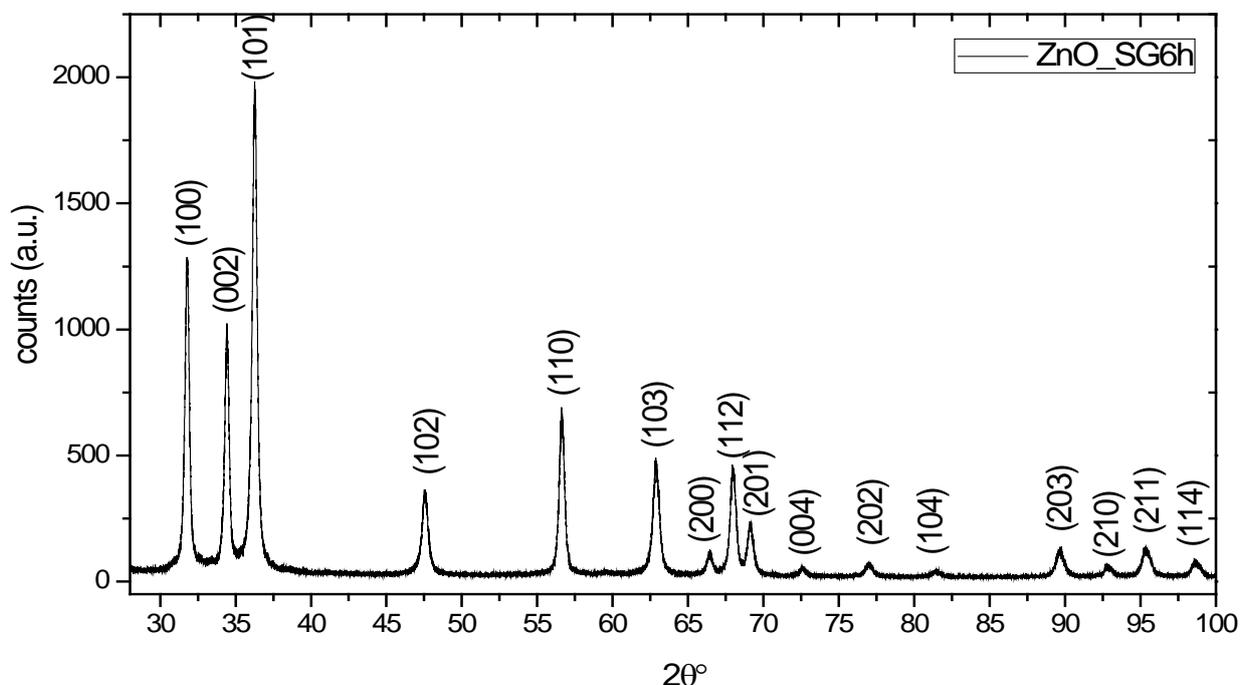


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par Sol-gel $C_{AZ}/C_{AC}=0,06$, $T^{\circ}g=130^{\circ}C$, $t_g=6h$, $T^{\circ}c=500^{\circ}C$, $t_c=4h$

Les principales raies de diffraction sont associées à la structure hexagonale würtzite de ZnO. Elles sont indexées suivant la diffraction des plans à des angles de diffraction bien précis, comme cela est rapporté dans le Tableau III.1.

Tableau (III.1) : comparaison des principales raies de diffraction ZnO sol-gel avec JCPDS N°36-1451

hkl	100	002	101	102	110	103	200	112	201	004	202	104	203	210	211	114
2 θ (°) ZnOSG	31,79	34,41	36,27	47,49	56,61	62,82	66,43	67,98	69,19	72,57	76,98	81,54	89,60	92,85	95,40	98,64
2 θ (°) JCPDS	31,79	34,41	36,25	47,54	56,60	62,86	66,38	67,96	69,10	72,56	76,95	81,37	89,61	92,78	95,30	98,61

L'identification de ces raies est en accord avec le diffractogramme des rayons X standard du ZnO issu du fichier (JCPDS N° 00-036-1451).

Ces pics correspondant à la structure hexagonale würtzite du ZnO dont les paramètres de maille sont : $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$ qui sont identiques à ceux rapportés dans la littérature [1], dont le groupe spatial est P63mc. La bonne résolution des pics signifie que les cristallites possèdent une bonne qualité cristalline. On peut aussi remarquer un léger décalage dans les positions des raies de diffraction par rapport à celles rapportées dans la fiche JCPDS N° 00-036-1451 de ZnO (Tableau III.1). Ce décalage est dû à la contraction des paramètres de la maille qui est induite par la très faible taille des cristallites de ZnO. [2]

Les résultats de la diffraction des rayons X peuvent être utilisés pour la détermination de la taille moyenne des grains. En considérant en première approximation que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des grains [3] on arrive à déterminer la taille des grains de ZnO en appliquant la relation de Scherrer [4] aux pics de diffraction relatif aux plans les plus intenses. Les valeurs trouvées sont rapportées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Valeur moyenne de la taille des cristallites de ZnO-SG

h	k	l	Pos. (2 θ)	FWHM (2 θ)	D(nm)
1	0	0	31,79	0,2466	34
0	0	2	34,41	0,2915	29
1	0	1	36,27	0,3535	24
1	0	2	47,55	0,3495	25
1	1	0	56,61	0,3373	26
1	0	3	62,82	0,3942	23

III. 1.1.1 Effet des paramètres de préparation sur les propriétés de poudre de ZnO-SG

Cette partie a été consacrée, spécialement, à analyser l'effet des paramètres de préparation sur les propriétés structurales et la pureté des nanopoudres de ZnO, par voie sol-gel. Les paramètres les plus importants sont :

- La concentration des précurseurs C_{AZ}/C_{AC} (1, 0,5 , 0,1 et 0,06).
- La température de gélification $T^{\circ}g$ (100°C et 130°C, 150°C).
- Le temps de gélification t_g (6h, 8h, 15h et 22h).

Ces paramètres ont été choisis comme amorçage à la série envisagée à cause de quelques résultats antécédents jugés satisfaisants, des travaux de T. Ait Ahcène [5].

III. 1.1.1.1 Effet de la concentration des précurseurs sur la taille des grains

La figure III.3 représente l'évolution des spectres diffractogrammes de rayons X de ZnO en variation du rapport de concentration des précurseurs C_{AC}/C_{AZ} . On fixe les autres paramètres; la température de gélification $T^{\circ}g = 130^{\circ}C$, le temps de gélification $t_g = 6h$ et la température de calcination à $T^{\circ}c = 500^{\circ}C$.

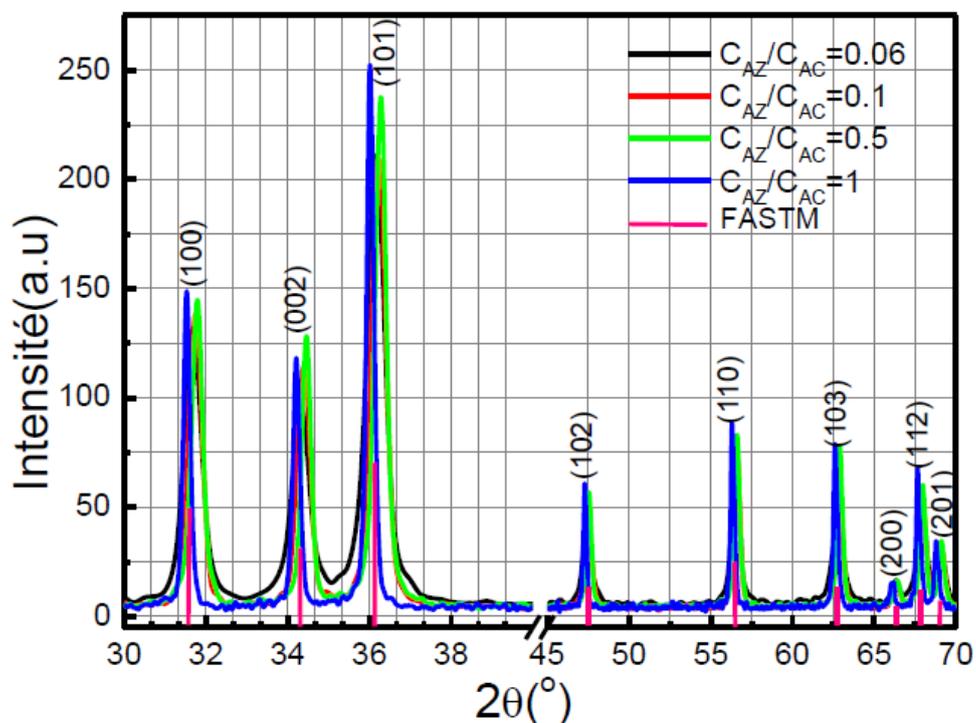


Figure III.2 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par Sol-gel avec la variation du rapport C_{AZ}/C_{AC}

L'identification (fichier JCPDS N° 00-036-1451) (Figure III.2) indique que la poudre obtenue n'est autre que l'oxyde de Zinc et tous les échantillons sont cristallisés dans une structure hexagonale Würzite. On note une bonne cristallisation pour le rapport des concentrations de 0,06 indiquée par les pics : (100), (002) et (101).

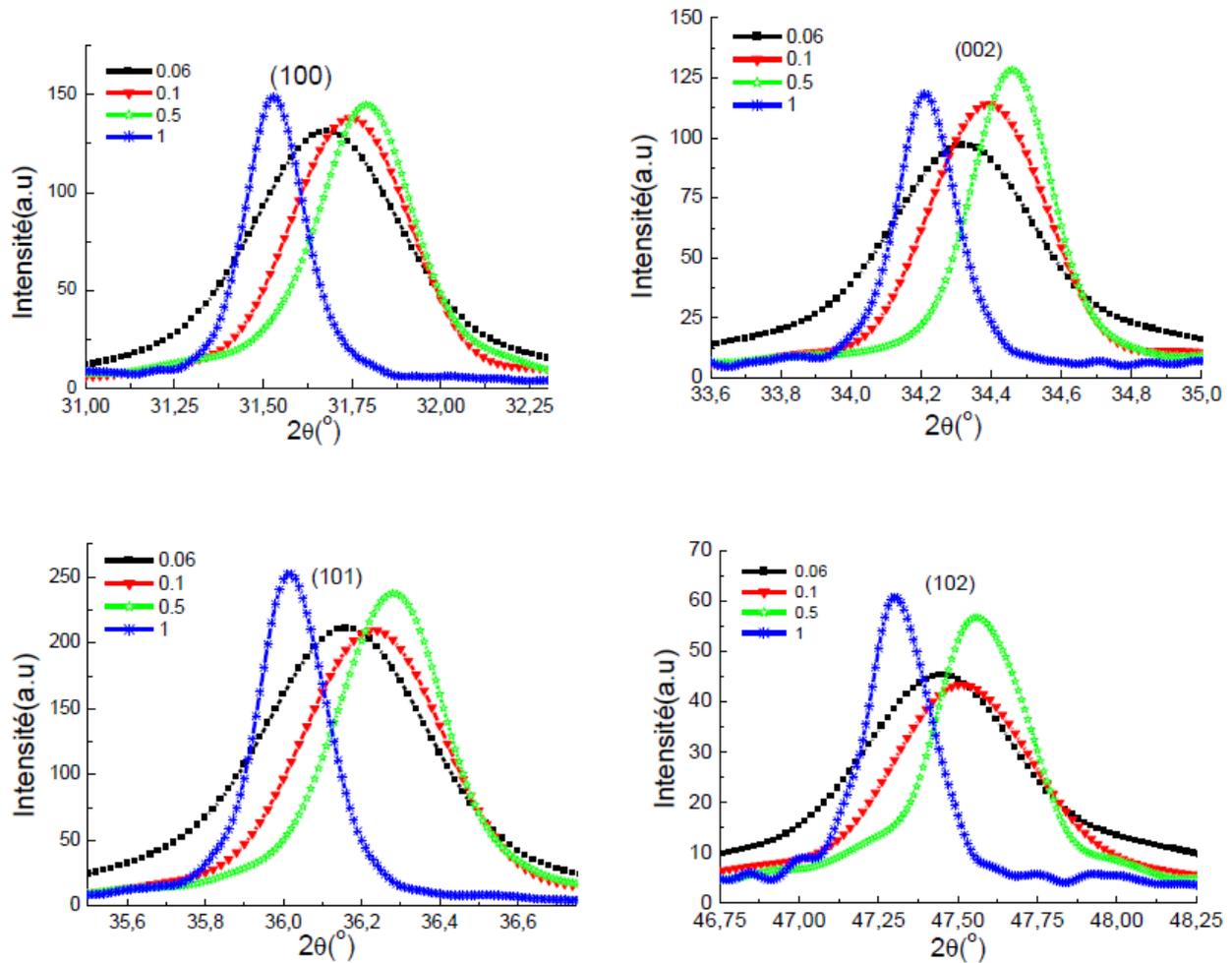


Figure III.3 : Evolution de la largeur et du décalage des pics de diffraction X en fonction de C_{AZ}/C_{AC} .

La figure III.4 montre l'évolution de la largeur et du décalage de chaque pic par rapport aux données des fichiers JCPDS N° 00-036-1451, (avec la variation du rapport C_{AZ}/C_{AC}). Ce décalage on peut l'expliquer par l'existence des contraintes de compression ou dilatation ce qui signifie une déformation de la maille élémentaire [6], ce décalage est négligeable particulièrement pour les échantillons où le rapport C_{AZ}/C_{AC} est égale à 0,06. La variation des paramètres « a » et « c » en fonction du rapport C_{AZ}/C_{AC} (Figure III.5), confirmé ce résultat, on a montré que cette variation est très faible.

Le tableau ci-dessous regroupe les différents paramètres obtenus pour les échantillons préparés en variant la concentration des précurseurs :

Tableau III.3 : Influence de la variation du rapport des précurseurs sur les paramètres a et c.

Echan.	C_{AZ}/C_{AC}	D(nm)	a=b (Å)	c (Å)
CZSG1	1	47	3,261	5,221
CZSG2	0,5	41	3,226	5,187
CZSG3	0,1	32	3,231	5,192
CZSG4	0,06	26	3,239	5,199
JCPDS 36-1451	/	/	3.249	5.206

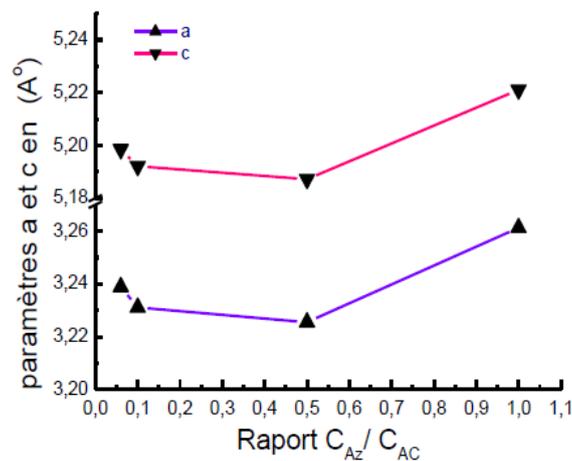


Figure III.4 : Evolution de la longueur de « a » et « c » en fonction du rapport C_{AZ}/C_{AC} .

On remarque pour les différents pics de la figure III.4, que plus le rapport de concentration C_{AZ}/C_{AC} diminue plus la largeur à mi-hauteur des pics augmente, ce qui veut dire que la taille des grains diminue avec la diminution du rapport C_{AZ}/C_{AC} , (Figure III.6). Le calcul de la taille moyenne des grains en fonction du rapport de concentration des précurseurs, a donné les résultats illustrés par la figure III.6. L'allure montre que la taille des grains de nos poudres est nanométrique, elle varie entre 26 et 47 nm, la plus petite taille (26nm) a été obtenue pour le rapport 0,06.

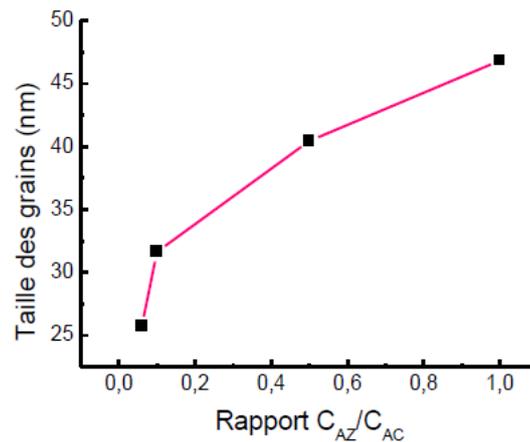


Figure III.5 : Influence du rapport C_{AZ}/C_{AC} sur l'évolution de la taille des grains.

III. 1.1.1.2 Effet de la température de gélification sur la taille des grains

Afin de voir l'influence de la température de gélification T_g sur la taille des grains des poudres de ZnO, on a préparé une série d'échantillons avec le rapport des concentrations $C_{AZ}/C_{AC} = 0,06$, meilleur résultat obtenu précédemment, le temps de maintien du gel est égal à 6h et une température de calcination de 500°C sous air pendant 4h.

La figure III.7 présente les spectres DRX des échantillons préparés en agissant sur la température de gélification.

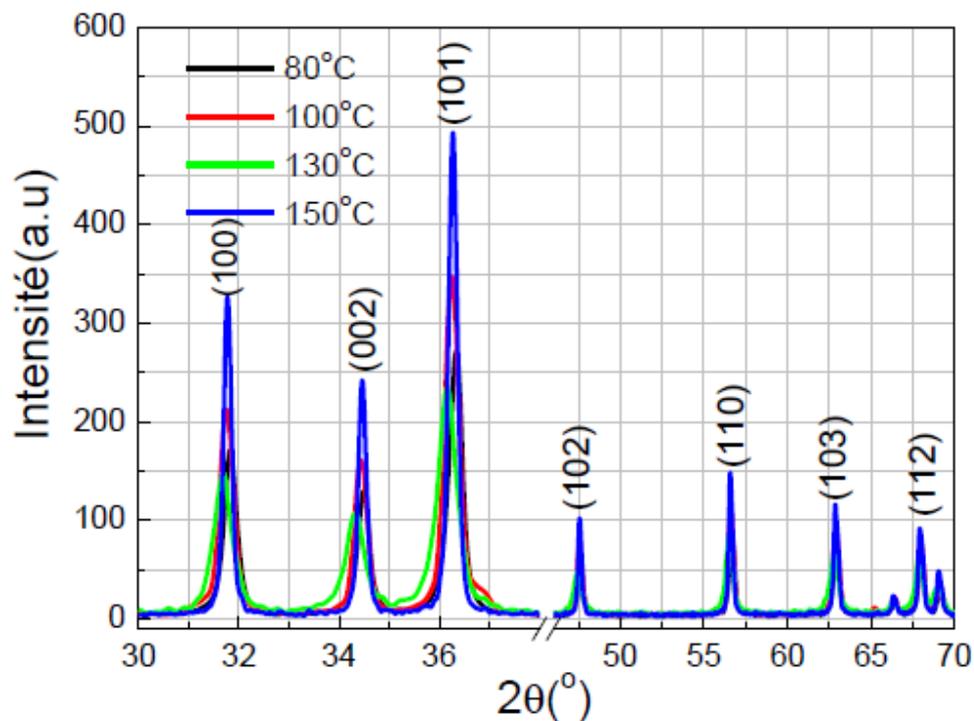


Figure III.6 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des nanopoudres préparées à différentes températures de gélification.

La figure III.8 focalise sur les pics les plus intenses pour montrer l'élargissement et le décalage de ces pics.

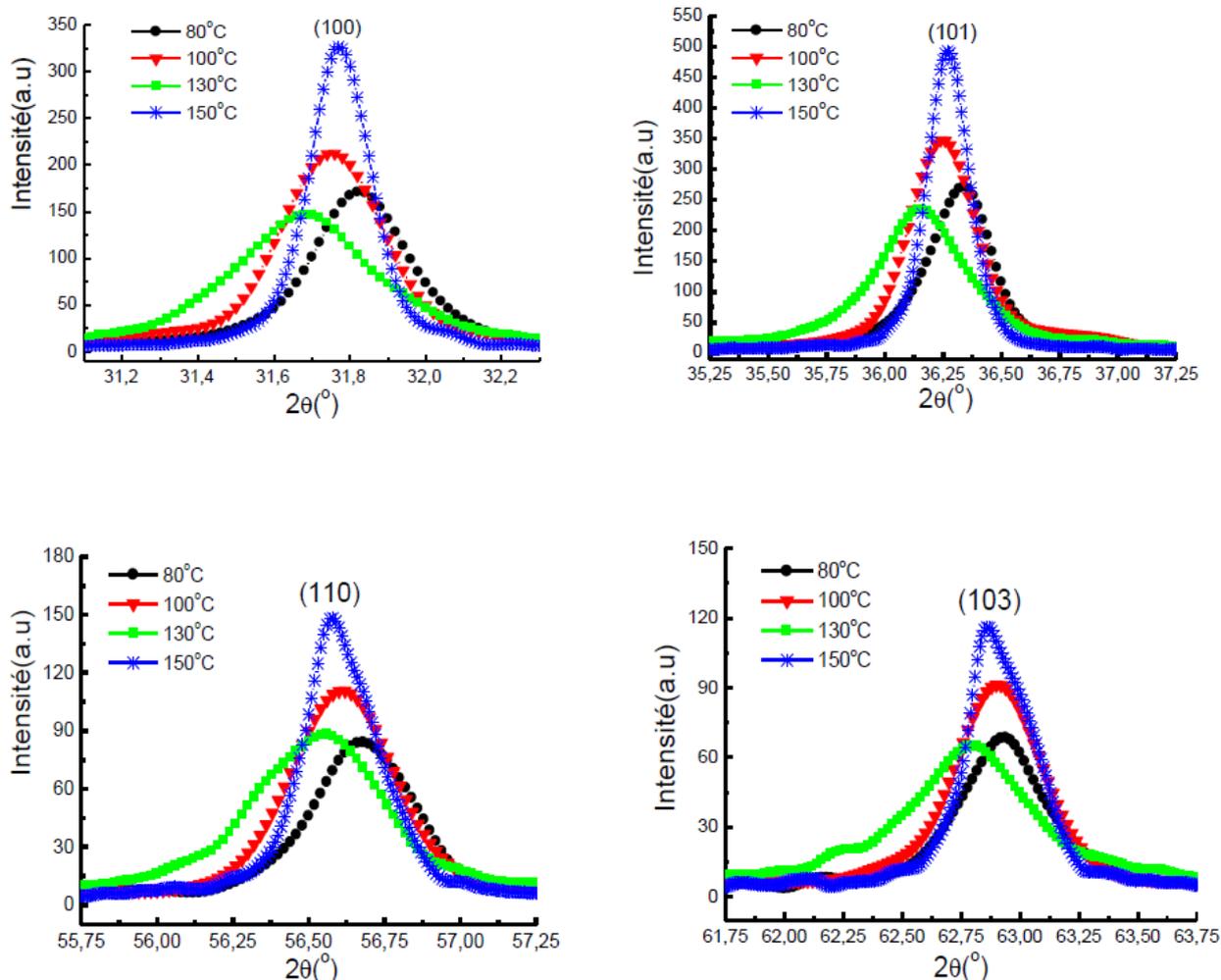


Figure III.7 : Evolution de l'élargissement et du décalage des pics de diffraction des rayons X en fonction de Tg.

L'analyse des spectres DRX des poudres ZnO (Figure III.8), préparées à différentes températures de gélification Tg montre:

- Un faible décalage des pics, de l'ordre de $0,1^\circ$ pour les pic (100), (101), (110) et (103). ceci veut dire qu'on a une faible influence de la température de gélification sur les paramètres « a » et « c ».
- La plus grande largeur à mi-hauteur donc la taille des grains, la plus petite, a été obtenue pour la température Tg = 130°C .

- La température Tg autour de 130°C est optimale pour produire des nanopoudres de ZnO ayant une taille de grains très fine.

Les figures III.9 et III.10 montrent l'effet de Tg (température de gélification du gel dans le bain) sur la taille des grains des poudres, et la valeur des deux paramètres a et c.

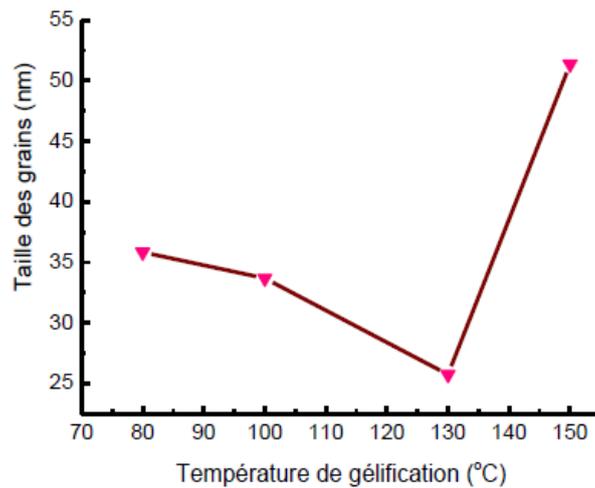


Figure III.8 : Influence de la Température de gélification sur l'évolution de la taille des grains

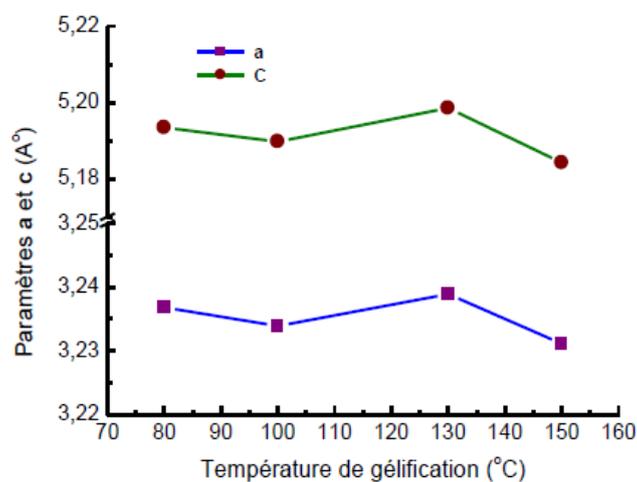


Figure III.9 : Variation des paramètres « a » et « c » avec la variation de Tg.

Le tableau III.4 regroupe les résultats obtenus en variant la température de gélification.

Tableau III.4 : Effet de la température de gélification sur les propriétés des nanopoudres

Echan.	C_{AZ}/C_{AC}	Température gélification(°C)	D(nm)	a=b (Å)	c (Å)
TZSG1	0,06	80	36	3,237	5,193
TZSG2	0,06	100	34	3,234	5,190
TZSG3	0,06	130	26	3,239	5,199
TZSG4	0,06	150	51	3,231	5,184
JCPDS 36-1451	/	/	/	3.249	5.206

III. 1.1.1.3 Effet du temps de gélification sur la taille des grains

Les figures III.11, présente l'évolution des spectres de diffraction des rayons X des poudres de ZnO, en fonction au temps de gélifications tg (6h, 8h, 15h et 22h). En se basant sur les résultats obtenus précédemment, en garde les paramètres suivants: Le rapport des concentrations $C_{AZ}/C_{AC}=0,06$, la température de gélification $T^{\circ}g=130^{\circ}C$, la température de calcination $T^{\circ}c=500^{\circ}C$ et le temps de calcination $t_c=4h$.

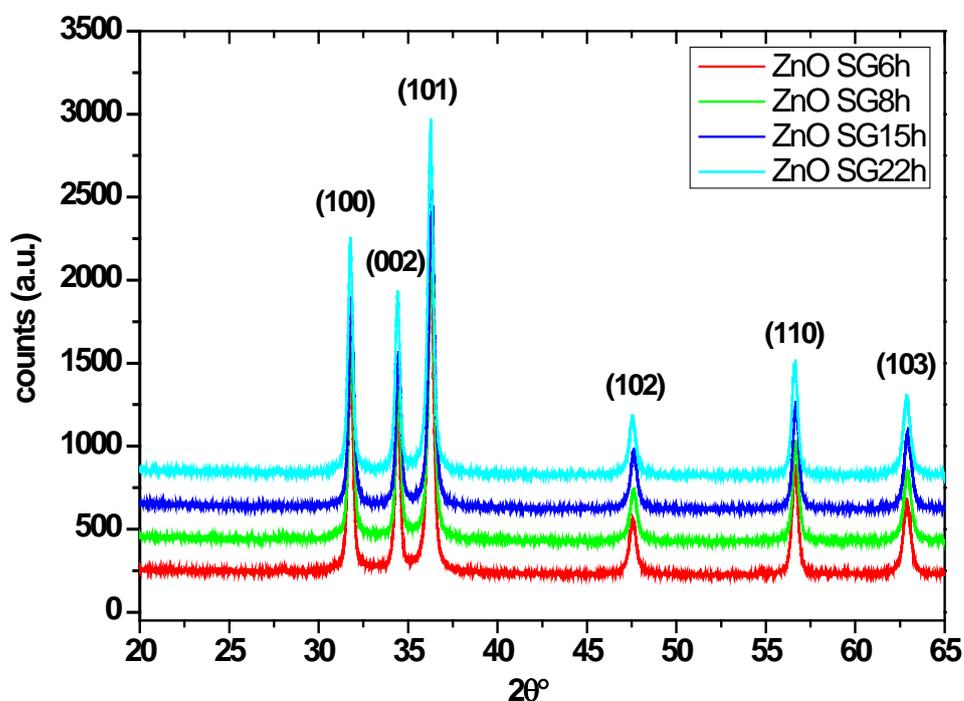


Figure III.10 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées par Sol-gel en fonction du temps de gélification.

$C_{AZ}/C_{AC}=0,06$, $T_g^{\circ}=130^{\circ}C$, $T_c^{\circ}=500^{\circ}C$, $t_c=4h$.

La figure III.12, montre l'effet du temps de gélification sur l'évolution des pics les plus intenses des spectres.

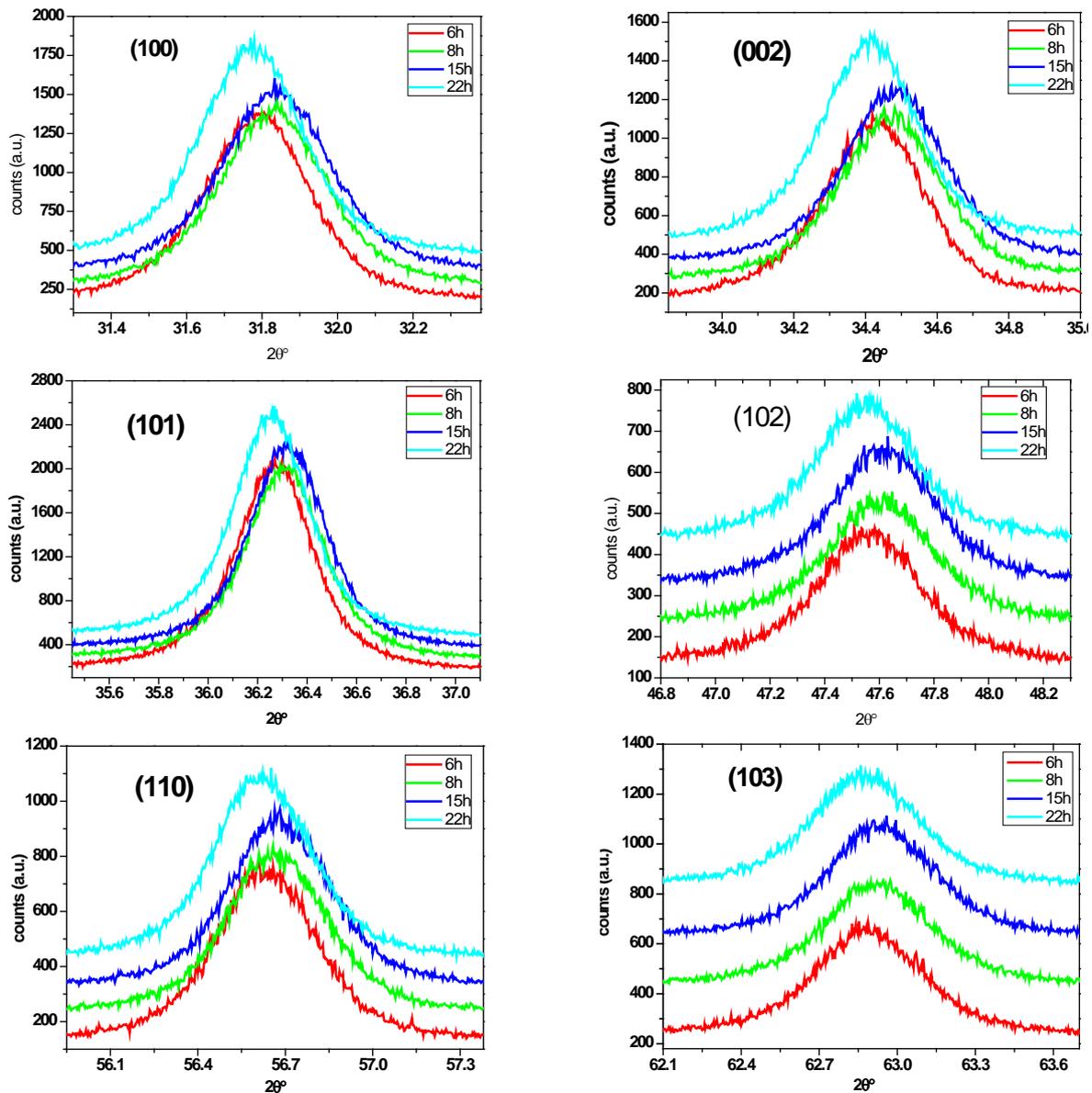


Figure III.11 : Evolution des pics (100), (002), (101), (102), (110) et (103) en fonction du temps de gélification.

On note que plus on augmente le temps de gélification plus l'élargissement des pics diminue, cela signifie que la taille des grains varie d'une façon inversement proportionnelle avec le temps de gélification, donc on constate que plus le temps de maintien du gel dans le bain est long, plus la taille des grains est importante (figure III.13). Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature (K. T. Ranjit et al.) [7].

La figure III.14, montre une légère variation des paramètres de maille élémentaire a et c en fonction du temps de la gélification.

Le tableau III.5 regroupe les résultats obtenus en faisant varier le temps de gélification :

Tableau III.5: Effet de la variation du temps de gélification sur les propriétés des nanopoudres.

Echan.	C_{AZ}/C_{AC}	Température de gélification (°C)	Temps de gélification (h)	Taille des grains (nm)	a=b (Å)	c (Å)
tZSG1	0,06	130	6h	23,4	3,2463	5,2047
tZSG2	0,06	130	8h	24,7	3,2502	5,2110
tZSG3	0,06	130	15h	24,1	3,2453	5,2022
tZSG4	0,06	130	22h	24,4	3,2512	5,2125

La variation de la taille des grains et des paramètres « a » et « c » en fonction du temps de gélification illustrés par les figures III.13 et III.14.

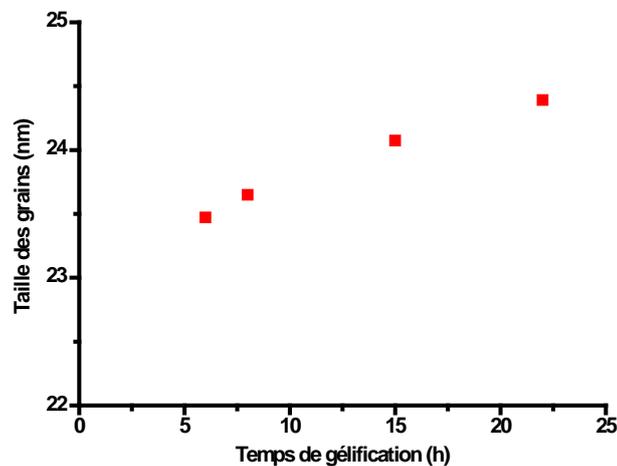


Figure III.12 : Effet de la variation du temps de gélification sur l'évolution de la taille des grains.

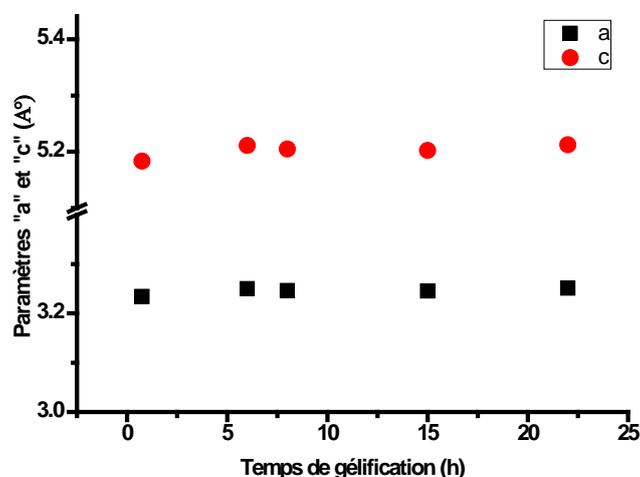


Figure III.13 : Effet de la variation du temps de gélification tg sur les paramètres de réseau "a" et "c".

Les résultats obtenus de l'analyse des rayons X des différents échantillons, montrent que la synthèse des nanopoudres par voie sol-gel a donné un excellent résultat, dont les paramètres de préparation optimaux sont les suivants :

- un temps de maintien du gel très court (6h).
- une température de bain autour de 130°.
- un rapport de concentration C_{AZ}/C_{AC} très faibles (0,06).

Ces conditions limitent la coagulation et la croissance des grains.

III. 1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont également été réalisées sur les nanopoudres de ZnO afin d'évaluer la morphologie et la taille des cristallites.

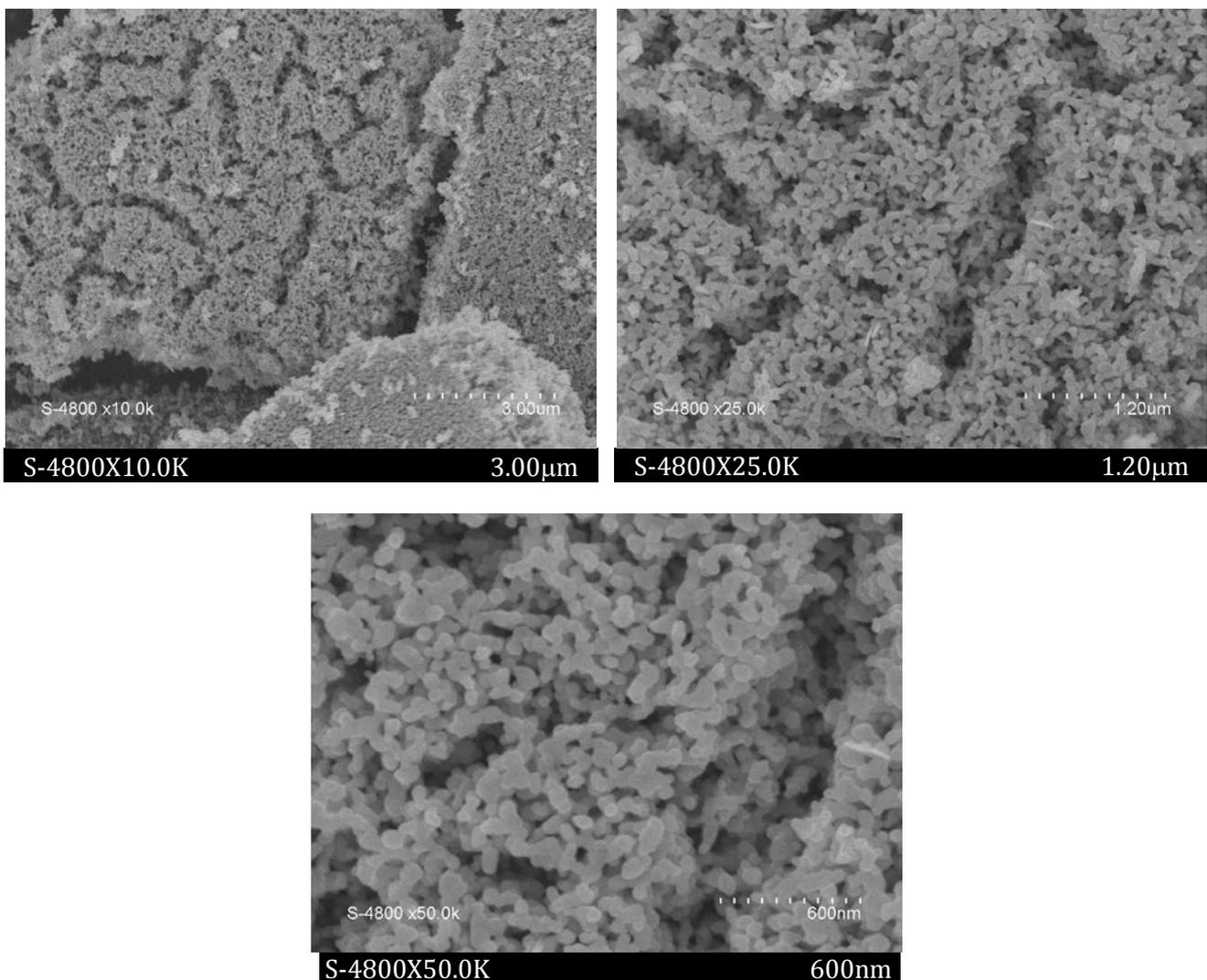


Figure III.14 : Images par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de ZnO synthétisées par Sol-gel avec : $C_{AZ}/C_{AC}=0,06$, $T_g^\circ =130C^\circ$, t_g 6h, $T_c^\circ =500^\circ C$, $t_c=4h$

La caractérisation MEB des poudres de ZnO synthétisées par Sol-gel obtenues avec les meilleurs conditions d'élaboration; $C_{AZ}/C_{AC}=0,06\%$, $T_g^\circ = 130C^\circ$, $t_g=6h$ et $T_c^\circ = 500C^\circ$, sont illustrés dans la figure III.15. On constate une agglomération de nanoparticules constituées de cristallites de forme principalement quasi-sphérique avec une distribution de taille de particules relativement faible et homogène centrée sur un diamètre moyen de 60 nm.

III. 1.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

La diffusion Raman, un complément efficace à la DRX pour la description structurale, a été utilisée pour mieux caractériser la structure cristalline. Le spectre de diffusion Raman à température ambiante, sur les nanoparticules de ZnO élaborées par la voie sol-gel, sont présentés sur la figure III.16

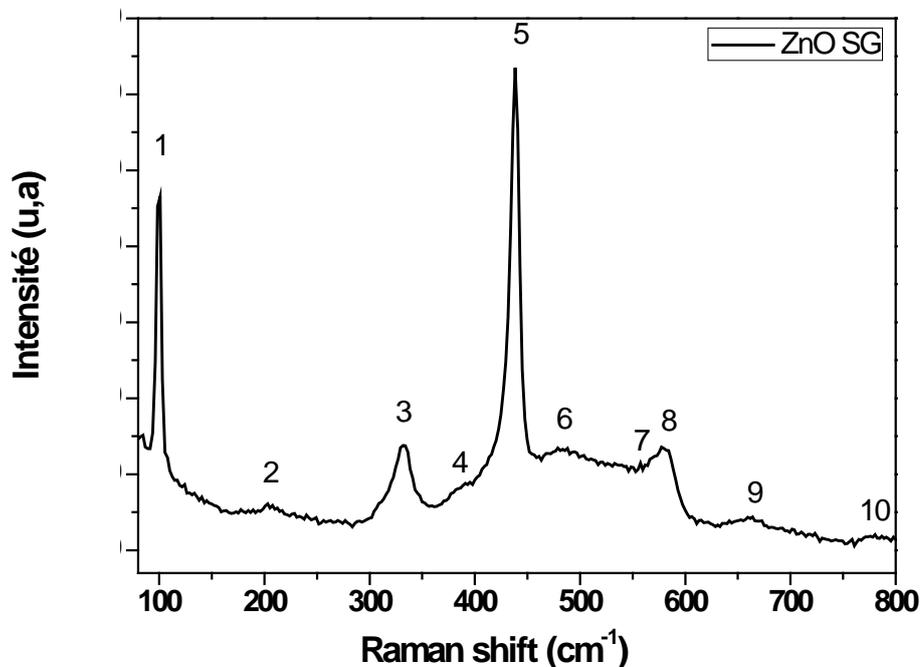


Figure III.15 : Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de ZnO-SG avec $C_{AZ}/C_{AC}=0,06$, $T_g=130C^\circ$, $T_c=500C^\circ$, $t_c=6h$.

Les fréquences Raman de premier ordre enregistrées sont rapportées dans le tableau III.6, et comparées aux résultats de Cusco et al. [10]

Plusieurs modes vibrationnels Raman sont identifier tels que, $E_2^{high} - E_2^{low}$, $A_1(TO)$, E_2^{high} et E_1^{low} localisés à 334 cm^{-1} , 382 cm^{-1} , 438 cm^{-1} et 581 cm^{-1} respectivement, et attribués à des phonons optiques de ZnO [8,9,10]. La cristallinité des nanoparticules à base de ZnO est directement corrélée à la largeur et à l'intensité du mode de vibration E_2^{high} non polaire de

würtzite ZnO situé à 438 cm^{-1} [11], et attribuée principalement à la vibration de l'oxygène. L'autre modes les plus intensifs du spectre Raman de la poudre de ZnO est un pic E_2^{low} , très étroit ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) à 99 cm^{-1} , attribué aux vibrations du sous-réseau de zinc dans ZnO [9,12]. Tandis que le 334 cm^{-1} est assigné au spectre Raman de second ordre résultant des phonons limite de la zone de l'hexagone ZnO [12]. Le pic observé à 564 cm^{-1} est attribué au mode A_1 (LO) du ZnO hexagonal. Le mode E_1^{low} (581 cm^{-1}) de ZnO est connu pour avoir une intensité élevée par rapport aux autres modes, en raison de lacunes d'oxygène, du fait de la faible pression d'oxygène pendant l'élaboration [13,14].

Le spectre Raman obtenu démontre clairement que les nanopoudres de ZnO élaborées par la voie sol-gel, est de structure hexagonal (würtzite), qui confirment les résultats de DRX.

Tableau III.6 : Les nombres d'onde (en cm^{-1}) des spectres Raman du premier et du second ordre observés dans les poudres de ZnO préparé par sol-gel

N°	Processus	Nombre d'onde (cm^{-1})	
		ZnO Réf. [10]	ZnO(Sol-Gel)
1	E_2^{low}	99	99
2	$2TA ; 2E_2^{low}$	203	203
3	$E_2^{high} - E_2^{low}$	333	334
4	$A_1(\text{TO})$	378	382
5	E_2^{high}	438	438
6	$2LA$	483	487
7	$A_1(\text{LO})$	574	577
8	$E_1(\text{LO})$	590	584
9	$TA+\text{LO}$	657-666	661
10	$TA+\text{LO}$	773	775

III. 1.4. Caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis

La figure III.17 montre les spectres d'absorption d'échantillons de ZnO réalisées à différents temps de gélification 6h, 8h, 15h et 22h. Le bord d'absorption de ZnO à 361nm, 358nm et 357 nm ont été trouvées dans les échantillons préparés par sol-gel.

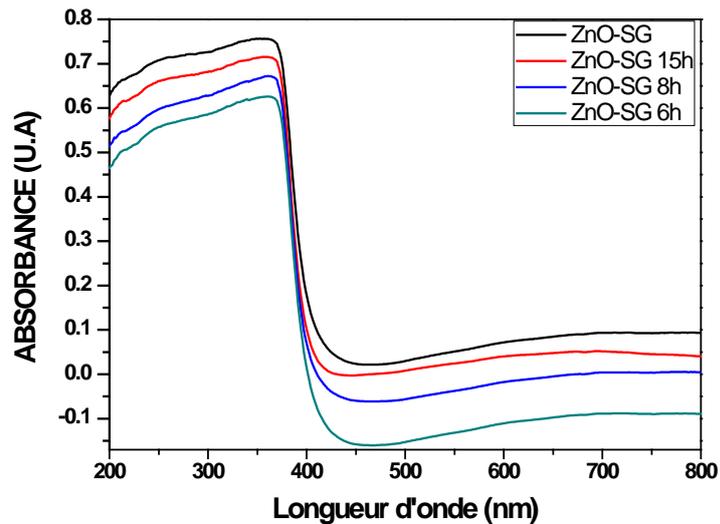


Figure III.16 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par voie sol-gel à différents temps de gélification 6h, 8h, 15h et 22h

Un seul pic excitonique à 357 nm dans le spectre d'absorption (figure III.18), correspond à la phase hexagonale de würtzite bien définie de ZnO et est bien décrit dans la littérature [15,16]. L'absence de tout autre pic dans le spectre d'absorption, sauf à 357 nm, confirme les excellentes propriétés optiques des ZnO.

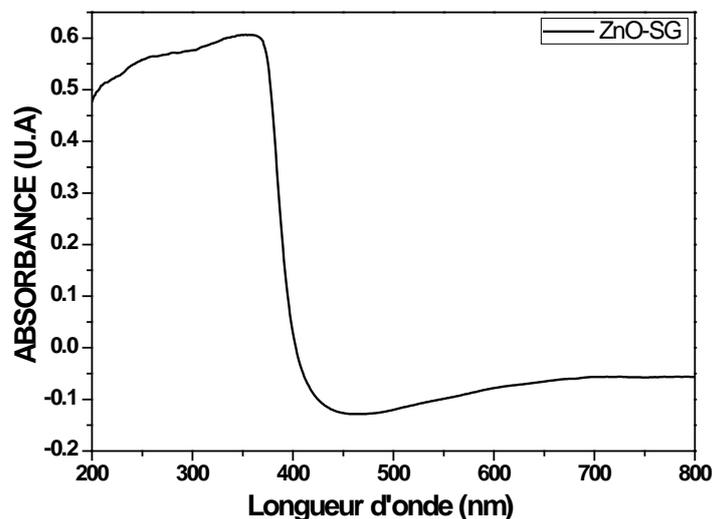


Figure III.17 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par voie sol-gel.

La valeur de bande interdite de ZnO a été déterminée à partir des spectres d'absorption. L'énergie de la bande interdite (E_g) de ZnO a été calculée à partir de l'équation théorique en utilisant l'équation quantique bien connue de Planck suivante [17,18,19].

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}} \text{ (eV)} \quad \text{(III.1)}$$

où,

E_g : l'énergie de la bande interdite en eV.

λ : la longueur d'onde en nanomètres.

Les valeurs d'énergie de gap optique déterminées pour tous les échantillons de ZnO, sont rapportées dans le Tableau III.7. Elles sont relativement proches des valeurs issues de la littérature. En effet, Saravanan et al. montrent que les nanoparticules de ZnO synthétisées par voie sol-gel possèdent une énergie de gap optique de 3,44 eV [20]. Ces valeurs de bande interdite se sont déplacées vers le bleu par rapport à l'oxyde de zinc en vrac de 3,37 eV. [21,22]

Tableau III.7 : Énergie de gap optique des nanopoudres de ZnO et leur longueur d'onde associée

Ech	λ_{max} (nm)	E_g (eV)
ZnO-6h	361	3,44
ZnO-8h	361	3,44
ZnO-15h	358	3,47
ZnO-22h	357	3,48

III. 2. Caractérisation des Nanopoudres obtenues par la méthode SPVD.

III. 2.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X :

Les analyses structurales des nanopoudres ZnO préparées par la méthode sublimation – condensation (SPVD), ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de type Bruker-AXS-D8- Advance à anode de cuivre ayant un faisceau de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}=0,15418$ nm et un monochromateur de graphite.

La figure III.19 représente les diffractogrammes des rayons X de ZnO préparés par la méthode SPVD:

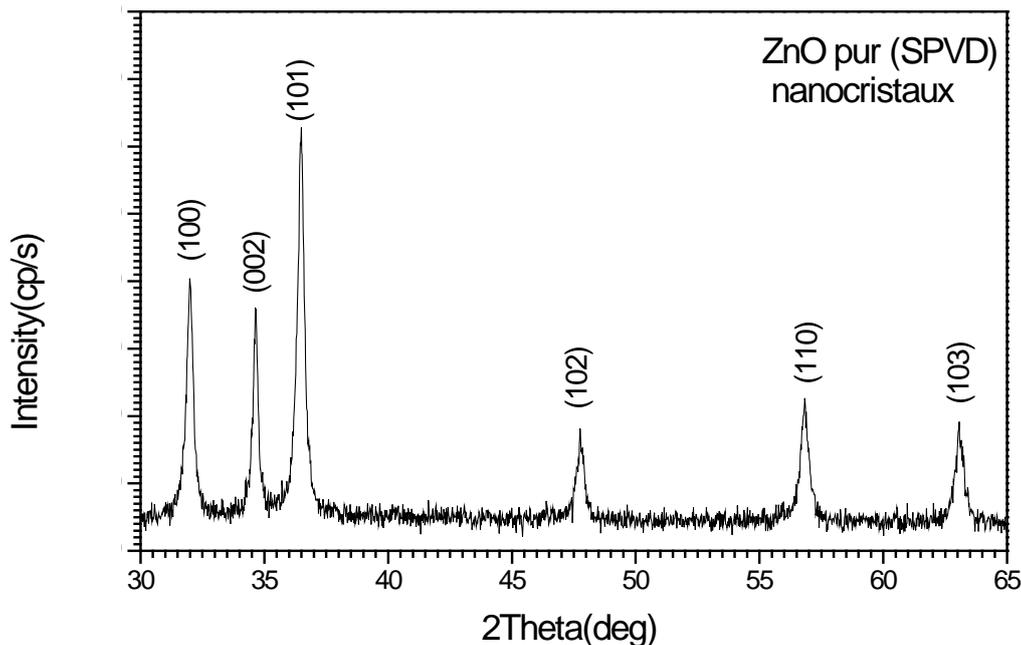


Figure III.18 : Diffractogramme des rayons X des nanopoudres de ZnO synthétisées par SPVD

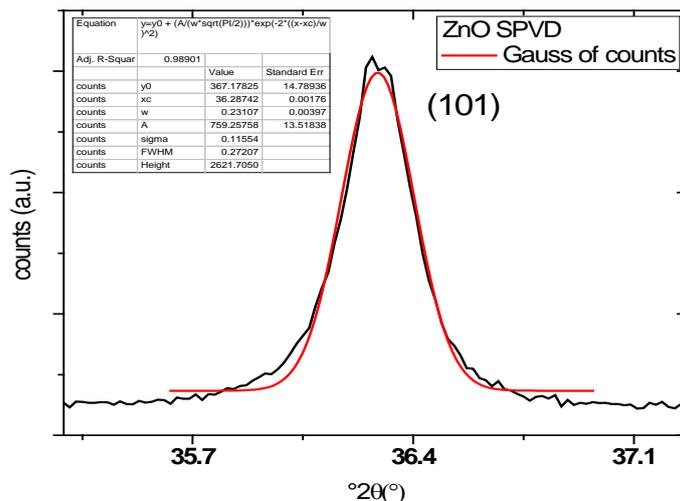


Figure III.19 : Pic (101) d'une poudre de ZnO préparée par SPVD

Les principales raies de diffraction associées à la structure hexagonale würtzite de ZnO-SPVD sont indexées suivant les réflexions des plans à des angles de diffraction et rapportées dans le tableau III.8. L'identification de ces raies est en accord avec le diffractogramme des rayons X standard du ZnO issu du fichier (JCPDS N° 00-036-1451), où on remarque un décalage des pics de +0,2°, par rapport à la position des pics de la structure de ZnO de référence. On peut l'expliquer ce décalage par l'existence des contraintes de compression ou dilatation ce qui signifie une déformation de la maille élémentaire.

Tableau III.8 : comparaison des principales raies de ZnO-SPVD avec JCPDS N°36-1451

hkl	100	002	101	102	110	103
2 θ (°) ZnO SPVD	31,99	34,64	36,47	47,76	56,82	63,08
2 θ (°) JCPDS N°36-1451	31,79	34,41	36,25	47,54	56,60	62,86
$\Delta\theta^\circ$	+ 0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2

Les paramètres de maille : $a = b = 3,230$ et $c = 5,179$ Å sont comparés à ceux rapportés dans la littérature (Tableau III.9). Dont le groupe spatial est P63mc. La bonne résolution des pics signifie que les cristallites possèdent une bonne qualité cristalline.

Le décalage du pic vers les grandes valeurs de θ est une conséquence de la diminution du paramètre c . Cette diminution du paramètre de réseau est peut être expliquée par l'existence des contraintes de compression.

Tableau III.9 : paramètres cristallins de ZnO-SPVD.

	2 θ° (100)	2 θ° (002)	a=b (Å)	c (Å)
ZnO SPVD	31,99	34,64	3,230	5,179
JCPDS 36-1451	/	/	3,249	5,206

Le calcul de la taille moyenne des grains à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la méthode de Scherrer a donné les résultats illustrés dans le tableau III.10. L'allure montre que la taille des grains de nos poudres est nanométrique, elle varie entre 26 et 34 nm, et la taille moyenne est de (~ 32 nm).

Tableau III.10 : Valeur moyenne de la taille des cristallites de ZnO-SPVD

N°	Pos. 2 θ°	FWHM	h	k	l	D(nm)	D _{moy} (nm)
1	31,99	0,3125	1	0	0	26	32
2	34,64	0,2440	0	0	2	34	
3	36,47	0,2651	1	0	1	32	
4	47,76	0,3016	1	0	2	29	
5	56,82	0,3380	1	1	0	27	
6	63,08	0,3190	1	0	3	29	

III. 2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image MEB de l'échantillon de ZnO-SPVD est représentée à la figure III.21. La poudre de ZnO a été formée par une feuille bidimensionnelle d'épaisseur nanométrique et à répartition aléatoire. Les observations en MEB des poudres de ZnO préparée par SPVD indiquent que les poudres sont agglomérées, et ne permet pas de comparer avec cette technique la taille des grains déterminée par DRX.

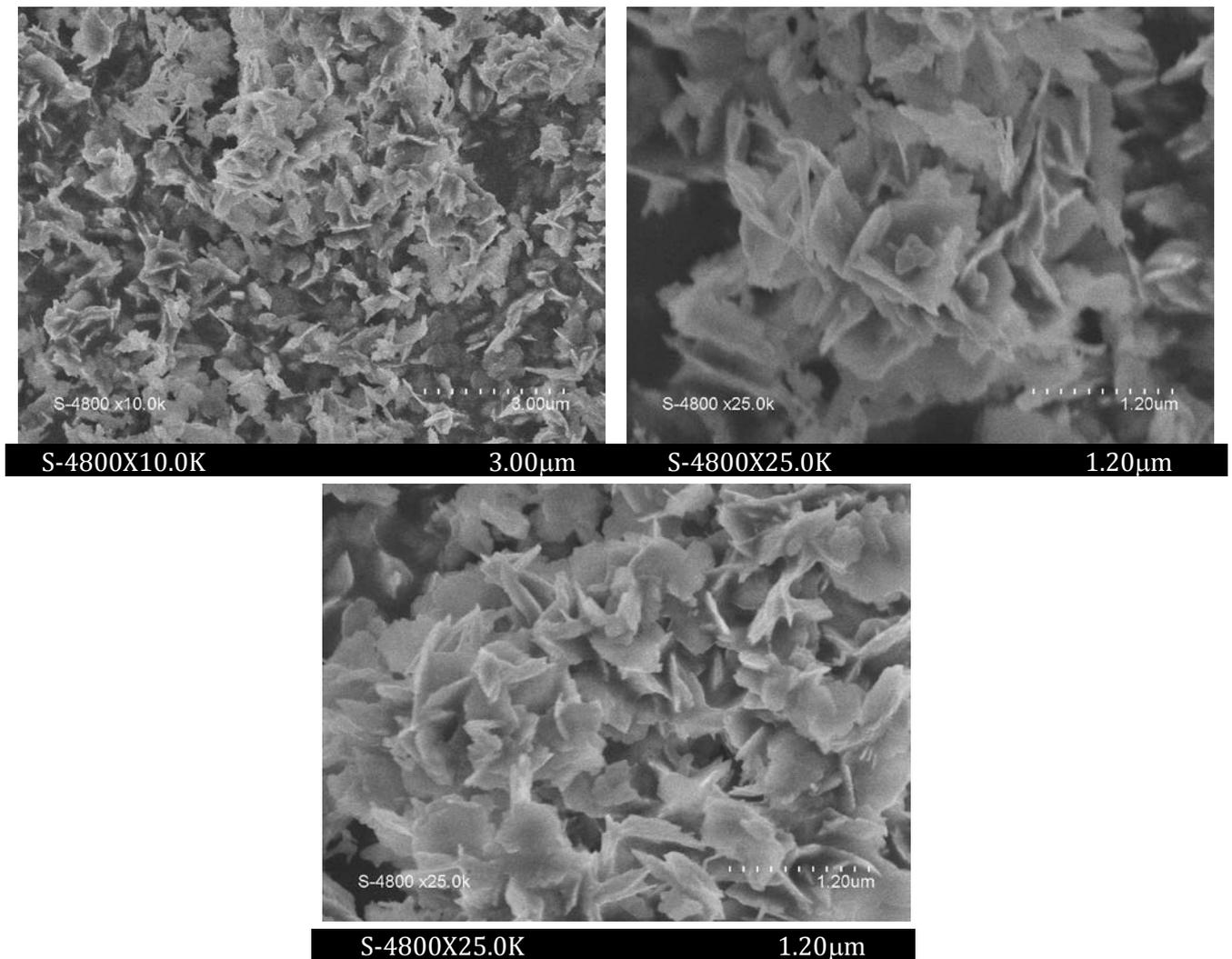


Figure III.20 : Images par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de ZnO synthétisées par SPVD

III. 2.3. Caractérisations par spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman à température ambiante, sur les nanoparticules de ZnO élaborées par SPVD, sont présentés sur la figure III.21

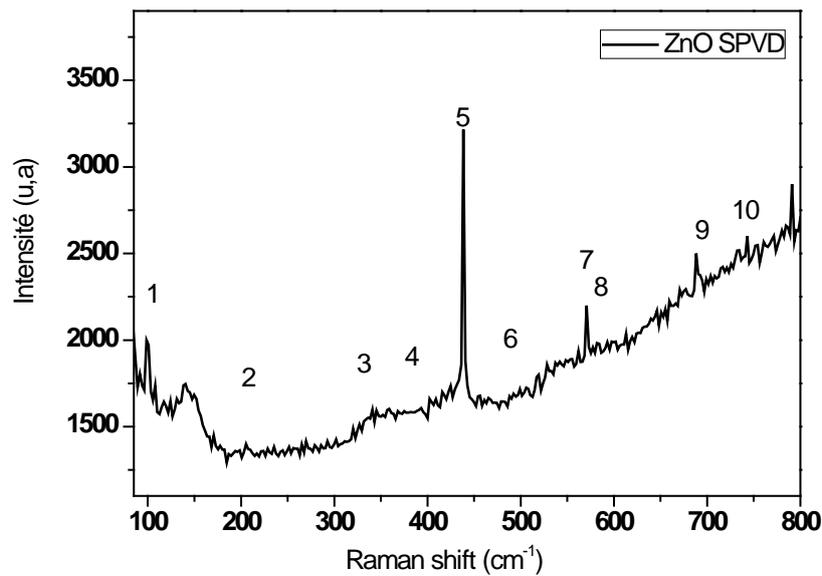


Figure III.21 : Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de ZnO synthétisées par SPVD

Les fréquences Raman de premier ordre observées sont rapportées dans le tableau III.11, et comparés aux résultats de Cusco et al. [10].

Plusieurs modes vibrationnels Raman sont identifier tels que, $E_2^{high} - E_2^{low}$, $A_1(TO)$, E_2^{high} et E_1^{low} localisés à 332 cm^{-1} , 379 cm^{-1} , 438 cm^{-1} et 584 cm^{-1} , et attribués à des phonons optiques de ZnO [8,9,10]. La cristallinité des nanoparticules à base de ZnO est directement corrélée à la largeur et à l'intensité du mode de vibration E_2^{high} non polaire de würtzite ZnO situé à 438 cm^{-1} [11], et attribuée principalement à la vibration de l'oxygène. L'autre mode les plus intenses du spectre Raman de ZnO est un pic E_2^{low} à 98 cm^{-1} , attribué aux vibrations du sous-réseau de zinc dans ZnO [9,12]. Tandis que le 332 cm^{-1} est assigné au spectre Raman de second ordre résultant des phonons limite de la zone de l'hexagone ZnO [12]. Le pic observé à 570 cm^{-1} est attribué au mode $A_1(LO)$ du ZnO hexagonal. Le mode E_1^{low} (584 cm^{-1}) de ZnO est connu pour avoir une intensité élevée par rapport aux autres modes, en raison de lacunes d'oxygène, du fait de la faible pression d'oxygène pendant l'élaboration [13,14].

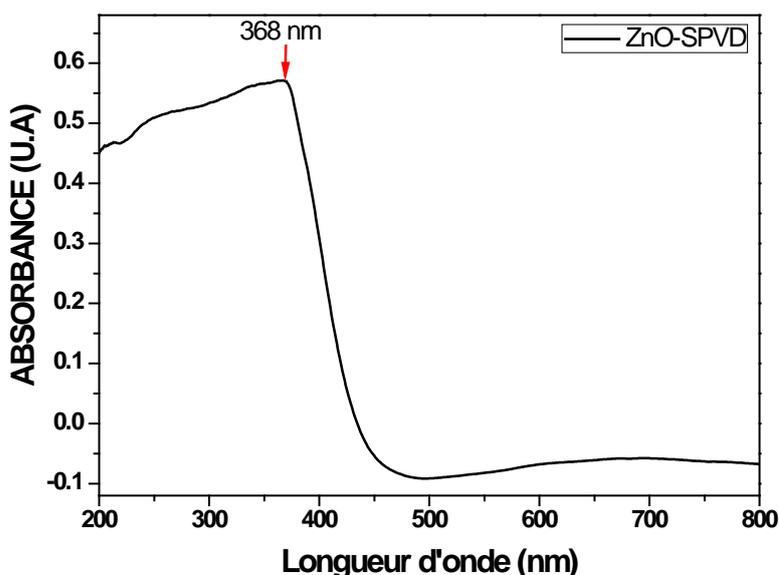
Le spectre Raman obtenu démontre clairement que les nanopoudres de ZnO élaborées par la voie SPVD, est de structure hexagonal (würtzite), qui confirment les résultats de DRX.

Tableau III.11 : Les nombres d'onde (en cm^{-1}) des spectres Raman du premier et du second ordre observés dans les poudres de ZnO préparé par SPVD

N°	Processus	Nombre d'onde (cm^{-1})	
		ZnO Réf. [10]	ZnO(SPVD)
1	E_2^{low}	99	98
2	$2TA ; 2E_2^{low}$	203	205
3	$E_2^{high} - E_2^{low}$	333	332
4	$A_1(TO)$	378	379
5	E_2^{high}	438	438
6	2LA	483	481
7	$A_1(LO)$	574	570
8	$E_1(LO)$	590	584
9	TA+LO	700	688
10	TA+LO	745	743

III. 2.4. Caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis

La figure III.23, montre le spectre d'absorption d'échantillons de ZnO préparé par SPVD. Un seul pic excitonique à 368 nm dans le spectre d'absorption correspond à la phase hexagonale de Würtzite bien définie de ZnO et est bien décrit dans la littérature [15,16]. L'absence de tout autre pic dans le spectre d'absorption, sauf à 368 nm, confirme les excellentes propriétés optiques des ZnO.

**Figure III.22** : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO synthétisées par SPVD.

L'énergie de la bande interdite ($E_g=3.38$) de ZnO-SPVD a été calculée à partir de l'équation théoriquement en utilisant l'équation quantique bien connue de Planck [17-19].

III. 3. Comparaison entre les Nanopoudres de ZnO-SG et ZnO-SPVD

III. 3.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X :

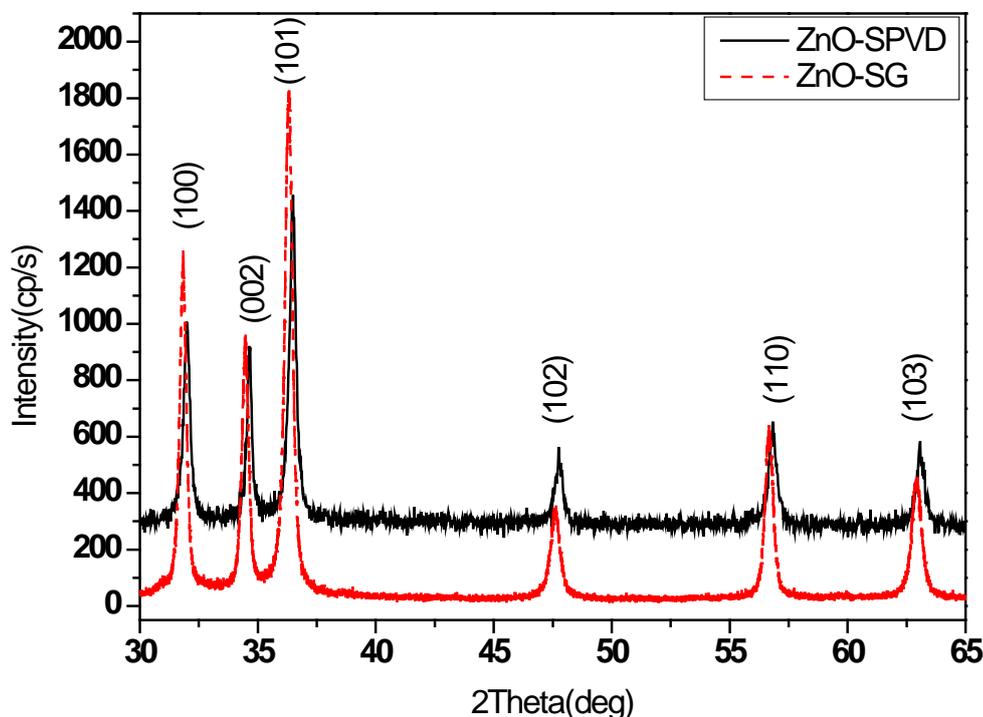


Figure III.23 : Spectres de diffraction des rayons X des nanopoudres comparaison entre les poudres de ZnO préparés par SG et SPVD.

Les spectres XRD des nanoparticules obtenues par les deux méthodes sont montrés sur la figure III.24. Les pics apparaissant sont des pics ZnO de Structure Würtzite hexagonale polycristalline. (Carte JCPDS N° 00-036-1451), Tableau III.12.

Tableau III.12 : Comparaison des positions des pics les plus intenses de ZnO-SG et ZnO-SPVD.

$2\theta(^{\circ})$ \ hkl	100	002	101	102	110	103
$2\theta(^{\circ})$ ZnO-SG	31,79	34,41	36,27	47,49	56,61	62,82
$2\theta(^{\circ})$ ZnO-SPVD	31,99	34,64	36,47	47,76	56,82	63,08
$2\theta(^{\circ})$ JCPDS 36-1451	31,79	34,41	36,25	47,54	56,60	62,86

La taille des grains obtenue en utilisant le pic le plus intense (101), est de 26 nm pour les particules préparé par sol-gel et 32 nm pour les poudres préparées par sublimation-condensation. De plus, les surfaces spécifiques calculées par le modèle de Gauss se sont révélés de 737,7 m².g⁻¹ et 759,3 m².g⁻¹ pour ZnO-SPVD et ZnO-SG, respectivement.

Tableau III.13 : comparaison des paramètres cristallins des deux méthodes

	D(nm)	a=b (Å)	c (Å)
ZnO-SG	26	3,2386	5,1985
ZnO-SPVD	32	3,2304	5,1789

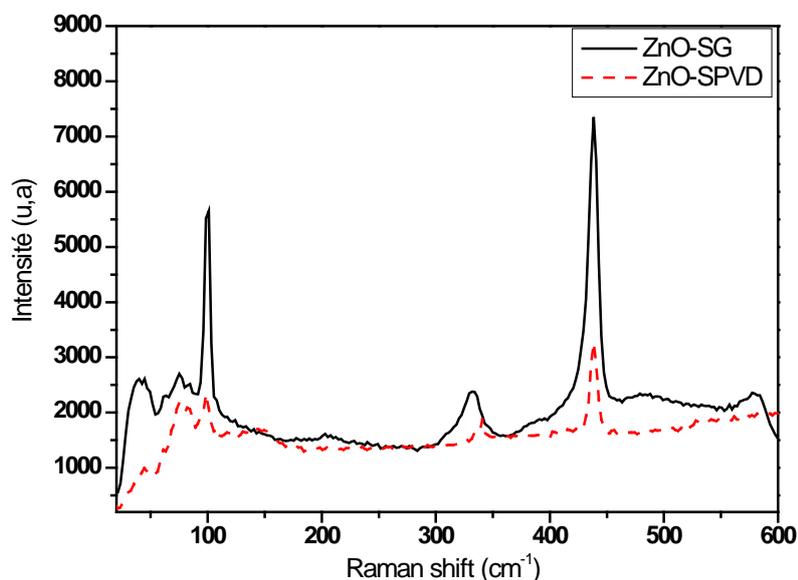
III. 3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB obtenues par les deux méthodes sont complètement différentes. Ceci se manifeste par le fait que pour SPVD nous sommes en présence d'éléments sous forme de feuilles bidimensionnelle, Ce qui n'est pas le cas pour SG où on a un genre de galets. La morphologie et la taille des échantillons varient selon la méthode de préparation. Ce point montre que la forme et la taille de la particule dépendent des conditions expérimentales.

Yoko Suyama et al.^[23], ont montrés que la forme des particules de ZnO, passe de la forme sphérique en forme allongée (tetrapod ou whiskers) et tend à croître dans la direction c quand la taille de particules augmente.

III. 3.3. Caractérisations par spectroscopie Raman

Les spectres raman de nanoparticules de ZnO préparées par sol-gel et par la méthode de sublimation-condensation (SPVD), sont présentés sur la Figure III.25.

**Figure III.24** : Spectres Raman de ZnO-SPVD et ZnO-SG.

Le spectre Raman pour ZnO-SPVD a présenté des pics à 98 cm⁻¹, 203 cm⁻¹, 334 cm⁻¹, 438 cm⁻¹ et 570 cm⁻¹. Pour ZnO-SG, des pics ont été observés à 99 cm⁻¹, 203 cm⁻¹, 334 cm⁻¹,

390 cm^{-1} , 438 cm^{-1} , 483 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 581 cm^{-1} et 661 cm^{-1} . Le pic à 438 cm^{-1} dans les deux échantillons est issu du mode E_2^{high} , il correspond à la présence de la phase cristalline würtzite du ZnO. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par DRX. On remarque aussi que le pic E_2^{high} du ZnO-SG est plus intense par rapport au ZnO-SPVD. Sachant que ce mode est caractéristique des spectres Raman ZnO et est associé au mouvement de vibration de sous-réseaux d'oxygène et du zinc dans la structure würtzite du ZnO, car l'augmentation de l'intensité de ce mode indique une augmentation du degré de cristallisation de ZnO. Cela signifie moins de défauts et une bonne cristallinité dans la structure de ZnO-SG en comparaison avec le ZnO-SPVD. La vibration du sous-réseau de zinc, E_2^{low} est l'un des modes les plus intenses environ 98 cm^{-1} . Les autres pics faibles pour les deux méthodes. Ces modes sont dus à un désordre structurel dans la matrice.

Le résultat de l'analyse Raman a prouvé une bonne cristallinité et moins de défauts dans la structure de ZnO-SG en comparaison avec ZnO-SPVD.

III. 3.4. Caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis

Le spectre d'absorbance des nanopoudres de ZnO-SG et ZnO-SPVD dans la région visible est représenté sur la figure III.26.

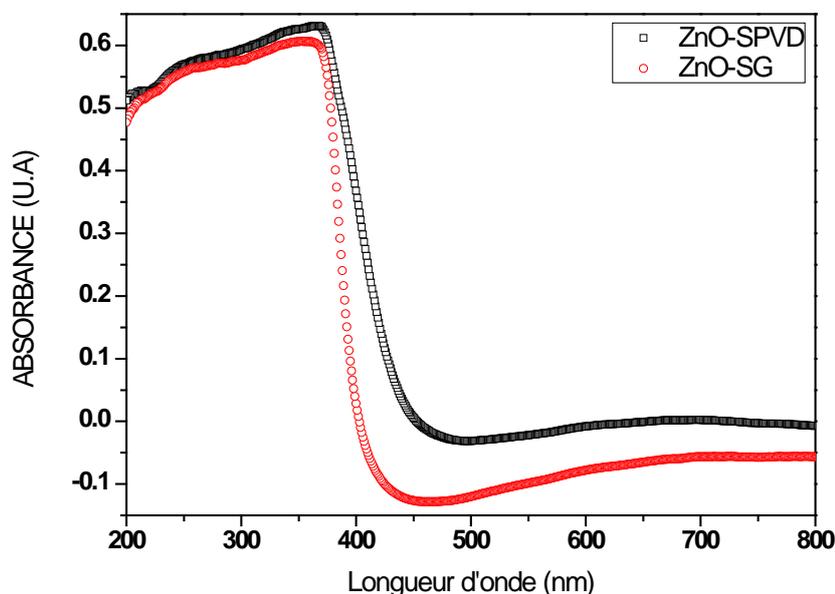


Figure III.25 : Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO-SG et ZnO-SPVD.

La bande interdite (E_g) est calculée à partir de l'équation quantique de Planck, et les valeurs sont présentées dans le tableau III.14. Le bord d'absorption du ZnO-SG est à une

longueur d'onde inférieure à ZnO-SPVD. La longueur d'onde inférieure (décalage bleu) indique une augmentation de l'énergie de bande interdite. Cette longueur d'onde inférieure est due au renforcement du confinement quantique des porteurs de charges avec une diminution de la taille des particules de ZnO [24,25]. Par conséquent, la taille de ZnO est plus petite dans la méthode sol – gel par rapport à SPVD. Il est clairement observé que tous les échantillons présentent le bord d'absorption dans la région UV et le résultat suggère que l'activité photocatalytique pourrait être bonne sous irradiation par la lumière UV.

Tableau III.14 : L'énergie de la bande interdite E_g de ZnO-SG et ZnO-SPVD

Ech	D(nm)	λ_{\max}	E_g (eV)
ZnO-SG	26	361	3,44
ZnO-SPVD	32	368	3,38

Les valeurs de bande interdite valident nos résultats de taille de cristallite selon lesquels une plus petite taille de cristallite devrait avoir une bande interdite plus grande (26 nm, 3,44 eV pour les nanoparticules ZnO-SG) et une grande taille de cristallite devrait avoir une bande interdite plus petite (32 nm, 3,38 eV pour ZnO-SPVD).

En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint une certaine taille nanométrique, il y a un élargissement de la bande interdite. C'est l'effet quantique de la taille qui peut être approché soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques, ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite^[26] (Figure III.27), soit par un effet de confinement de l'exciton (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau semi-conducteur et appelé « rayon de Bohr » de l'exciton.^[27]

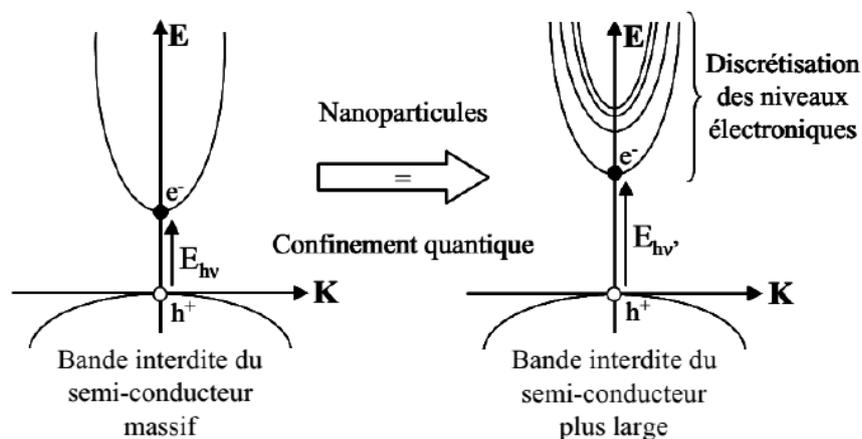


Figure III.26 : Elargissement du gap et discrétisation des niveaux électroniques d'un semiconducteur par effet de confinement quantique

Références bibliographiques « Chapitre III »

- [1] R.R. Reeber, *Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K*, J. Appl. Phys., 41, (1970) 5063.
- [2] M.V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon, *Electroluminescence in thin solid films of closely-packed CdS nanocrystals*, J. Crystal Growth 184 (1998) 185-374.
- [3] G. Enrico, thèse doctorat, (2004).
- [4] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts (1969).
- [5] T. Ait Ahcen, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2005).
- [6] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, Y. Bouachiba, A. Grid, T. Kerdja, *Properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates*, Materials Science in Semiconductor Processing, 28 (2014) 54-58.
- [7] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *hydrolysis and condensation II: Silicates, Sol-gel science*, Academic Press Boston, (1990) 96-233.
- [8] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Raman Effect in Zinc Oxide*, J. Phys. Chem. Solids Mitra J. I. Bryant, Bull. Am. Phys. Soc, 142, (1966) 1085-333.
- [9] J. Calleja, M. Cardona, *Resonant Raman scattering in ZnO*, Phys. Rev. B, 16 (1977) 3753-3761.
- [10] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jiménez, B.Wang, M. J. Callahan, *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*, Phys. Rev. B, 75 (2007), 165202.
- [11] A. Umar, S.H. Kim, Y.S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties*, J. Cryst. Growth, 282 (2005) 131-136.
- [12] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa, A.A. Balandin, *Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 124313–124323.
- [13] J.N. Zeng, J.K. Low, Z.M. Ren, T. Liew, Y.F. Lu, 6th International Conferenc on Laser Ablation, 197 (2001) 362-367.
- [14] Z.G. Zhang, F. Zhou, X.Q. Wei, M. Liu, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, *Effects of oxygen pressures on pulsed laser deposition of ZnO films*, Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 39 (2007) 253-257.
- [15] G. Kumar, R. Kumar, S.W. Hwang, A. Umar, *Photocatalytic Degradation of Direct Red-23 Dye with ZnO Nanoparticles*, J. Nanosci. Nanotechnol., 14(9) (2014) 7161-7166.
- [16] A. Umar, R. Kumar, G. Kumar, H. Algarni, S.H. Kim, *Effect of annealing temperature on the properties and photocatalytic efficiencies of ZnO nanoparticles*, J. Alloys Compd. 648 (2015) 46-52
- [17] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, V. Houskova, K. Lang, *Visible-light photocatalytic activity of TiO₂/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis*, Microporous and Mesoporous Materials. 110 (2008) 370–378.
- [18] K.M. Reddy, S.V. Panorama, A.R. Reddy, *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, Chemical Physics. 78 (2002), 239–245.
- [19] A. A. Ibrahim, R. Kumar, A. Umar, S.H. Kim, A. Bumajdad, Z.A. Ansari, S. Baskoutas, *Cauliflower-shaped ZnO nanomaterials for electrochemical sensing and photocatalytic applications*, Electrochimica Acta. 222 (2016) 463-472.
- [20] R. Saravanan, V. Kumar Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, *Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods*, Journal of Molecular Liquids 181 (2013) 133–141.
- [21] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, *Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport*, Weber E and Yang P Adv. Mater. B13 (2001) 113-116.
- [22] A.K. Chawla, D. Kaur, R. Chandra, *Structural and optical characterization of ZnO nanocrystalline films deposited by sputtering*, Optical materials. 29, (2007) 995 – 998.
- [23] Y. Suyama, T. Yoshitsugu, M. Takeshi, and T. Eishi, *Shape and structure of zinc oxide particles prepared by vapor-phase oxidation of zinc vapor*. J.Am.ceram.Soc., 71 (5) (1988) 391-395.

- [24] J. Yu, X. Yu, *Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres*, Environmental Science & Technology 42 (2008) 4902–4907.
- [25] H. Li, Y. Ni, J. Hong, *Ultrasound-assisted preparation, characterization and properties of flower-like ZnO microstructures*, Scripta Materialia, 60 (2009) 524–527.
- [26] G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip-Coating*, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1009–1013.
- [27] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li, *Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method*, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 354–358.

Chapitre IV

Application des catalyseurs synthétisés dans le procédé de la photocatalyse

IV.1. Adsorption du colorant sur les semi-conducteurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD)

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules liquides se fixent sur les surfaces solides. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». Notant que le phénomène d'adsorption est considéré comme une étape initiale pour les réactions nécessitant l'usage d'un catalyseur solide, donc elle joue un rôle déterminant lors du processus photocatalytique [1]. Les interactions survenant entre la surface du catalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide ont des effets à prendre en considération lors de l'étude de l'efficacité d'un catalyseur à la dégradation photocatalytique d'un polluant organique en solution aqueuse.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'adsorption du colorant, GV sur deux semi-conducteurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD) en suspension, les solutions du colorant en suspension des deux semi-conducteurs vont être ensuite soumises au procédé photocatalytique, pour vérifier l'influence de la capacité de chacun des deux catalyseurs à adsorber le colorant sur leur pouvoir d'oxyder le colorant par photocatalyse.

Avant de procéder au processus photocatalytique, la détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption est obligatoire. Ensuite, les isothermes d'adsorption vont être étudiées dans le but de déterminer le type d'adsorption pour chaque catalyseur. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin ont été appliqués.

On définit la capacité d'adsorption d'un adsorbant par la quantité du substrat (masse ou volume) adsorbée par unité du poids d'adsorbant pour une température donnée. Ce paramètre est dépendant de plusieurs facteurs qui concernent soit l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) ou l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.). La quantité adsorbée est déterminée à l'aide d'un bilan de matière :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (IV.1)$$

Où Q_{ads} : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale du substrat (mg L^{-1}) ;

C_t : concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption (mg L^{-1});

V : volume de la solution (L) ;

m : masse d'adsorbant (g).

IV.2. Classification et modélisation des isothermes d'adsorption

IV.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat et elles jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il existe de nombreux modèles d'isothermes d'adsorption. Chaque modèle se compose d'un certain nombre de paramètres, qui définissent l'isotherme d'adsorption spécifique pour les différents composants. Si les isothermes d'adsorption peuvent être mesurés et adaptés au modèle approprié, beaucoup d'informations sont obtenues sur les caractéristiques du système. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

IV.2.1.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est un modèle très répandu et il est basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que le solide possède une capacité d'adsorption limitée Q_{max} liée à un nombre limité de sites d'adsorption et donc une adsorption monocouche et homogène.

L'équation (IV.2) décrit l'isotherme de Langmuir, la linéarisation de cette équation est donnée par l'équation (IV.3). K_L est appelée constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV.2)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L C_e} \quad (IV.3)$$

La constante $(Q_{max} K_L)$ est souvent utilisée comme coefficient de partage (K_d) pour les basses concentrations. La constante K_L représente l'affinité du solide pour le composé tandis que la constante Q_{max} (mg g^{-1}) représente la capacité d'adsorption maximale du solide.

Le graphe décrivant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ donne une droite de pente $1/Q_{max}$, et d'ordonnée à l'origine $(1/(Q_{max} K_L))$ (Figure IV.1).

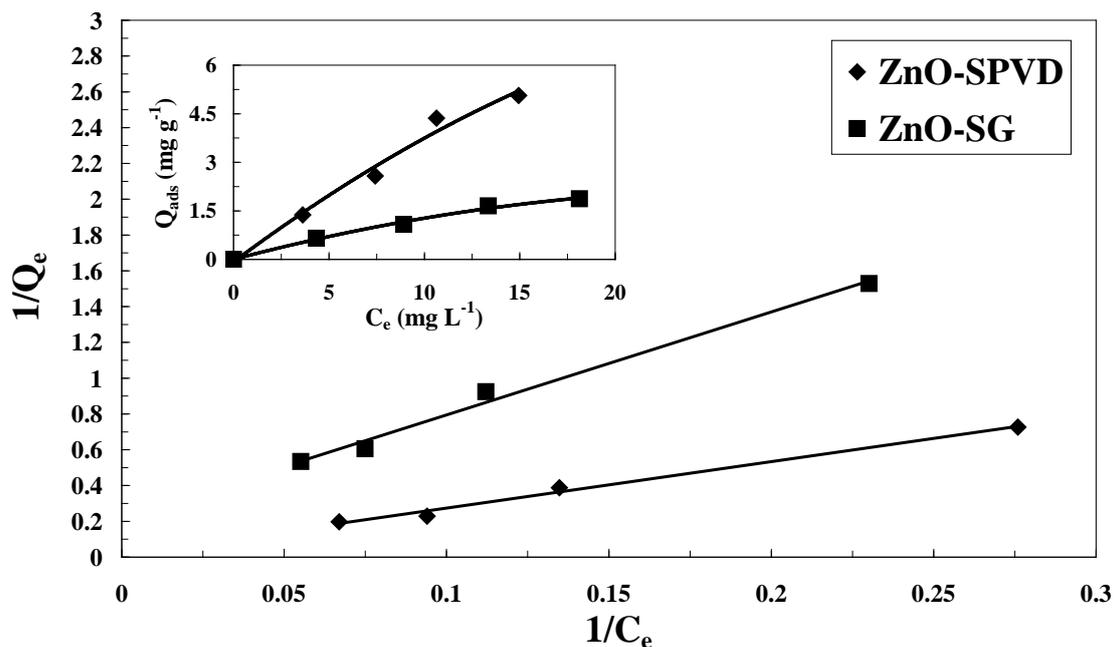


Figure IV. 1 : Modélisation des isothermes d'adsorption sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD par l'équation de Langmuir: ([Colorant]=5-20 mg L⁻¹, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]=1 g L⁻¹ et T=25°C).

Les valeurs de K_L et Q_{max} calculées à partir de l'équation de Langmuir pour le ZnO-SG et le ZnO-SPVD sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les constantes K_L et Q_{max} de Langmuir, pour les deux catalyseurs (ZnO-SG et le ZnO-SPVD).

catalyseurs	K_L (L mg ⁻¹)	Q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2
ZnO-SG	0,038	04,58	0,9905
ZnO-SPVD	0,005	71,42	0,9914

Sur le tableau, le coefficient de corrélation R^2 du modèle de Langmuir est très proche de l'unité pour les deux catalyseurs. Les données d'adsorption sont donc bien corrélées avec le modèle de Langmuir, ceci se traduit par une homogénéité de la surface de chacun de ZnO-SG et ZnO-SPVD [2]. Aussi, ces résultats indiquent que l'adsorption du GV sur la surface des deux catalyseurs est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Selon les constantes Q_{max} calculées à partir du modèle de Langmuir, on observe que la capacité d'adsorption du colorant sur la surface de ZnO-SPVD est nettement supérieure à celle à la surface de ZnO-SG.

Parmi les paramètres que peut définir une isotherme de Langmuir il y a le facteur de séparations R_L (sans dimension) ou paramètre d'équilibre, ce dernier permet la prédiction si un système d'adsorption est considéré "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante [3]:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{(IV.4)}$$

C_0 est la concentration initiale maximale de colorant (mg L^{-1}) et k_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L mg^{-1}). L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$ [3]. Les valeurs des paramètres de R_L calculées sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Valeurs de facteur de séparation (R_L) à des concentrations initiales maximales (20 mg L^{-1}) sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD.

Catalyseur	R_L	Intervalle	Type de l'isotherme
ZnO-SPVD	0,90	$0 < R_L < 1$	Favorable
ZnO-SG	0,57		

Les résultats montrent que les valeurs de R_L du Gentiane Violet sur les deux catalyseurs étudiés sont dans l'intervalle de $0 < R_L < 1$, indiquant ainsi une adsorption favorable.

La figure IV.2 présente la variation de R_L à différentes concentrations initiales du Gentiane Violet dans l'intervalle de 5 à 20 mg L^{-1} en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG.

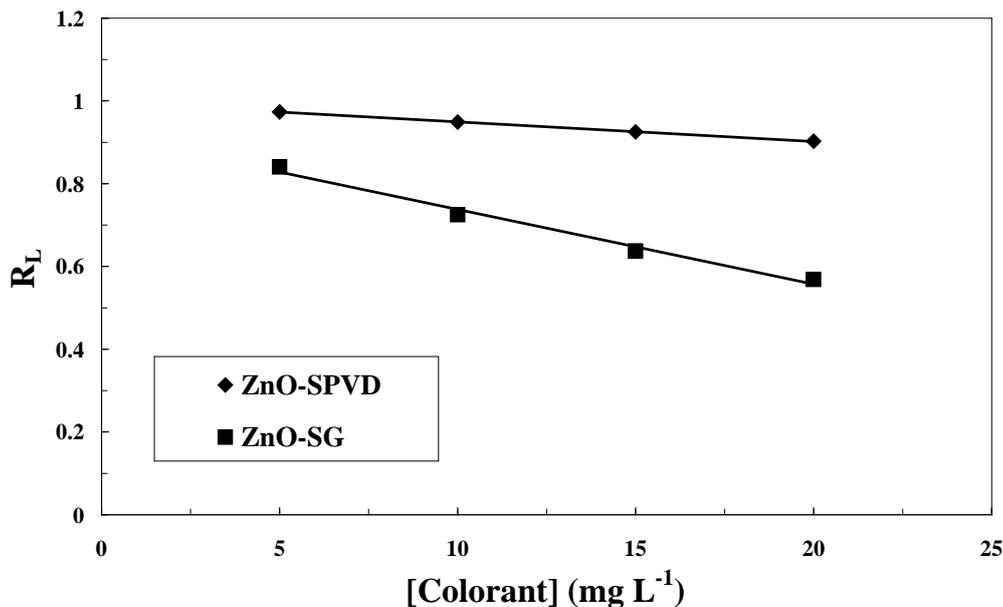


Figure IV.2 : Evolution de R_L en fonction de la concentration initiale de Gentiane Violet en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG : ([Gentiane Violet]=5-20 mg L⁻¹, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]=1g L⁻¹ et T=25°C).

L'évolution de la constante de séparation en fonction de la concentration initiales en colorant montre que la valeur de R_L décroît avec la concentration initiale ($C \uparrow \sim R_L \downarrow$), mais elle demeure favorable dans le domaine de concentration étudié.

Il est possible également de mesurer le coefficient de distribution K_d (L g⁻¹) qui représente le rapport entre la quantité adsorbée Q_e (mg g⁻¹) et la concentration de la solution à l'équilibre C_e (mg L⁻¹) [4] :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{IV.5})$$

L'évolution de K_d en fonction de la concentration initiale du Gentiane Violet est présentée dans la figure IV.3 pour ZnO-SPVD et ZnO-SG.

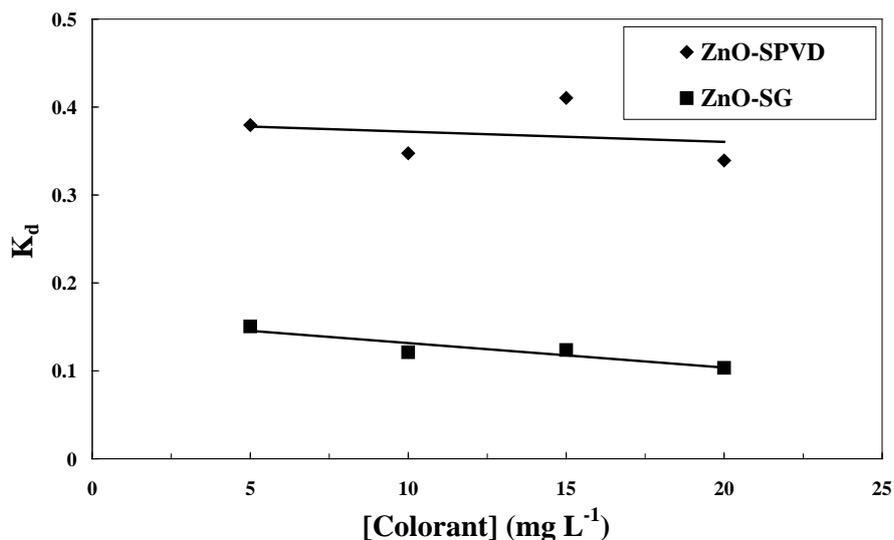


Figure IV.3 : Evolution de K_d en fonction de la concentration initial du Gentiane Violet en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG: ([Gentiane Violet]= 5-20 mg L⁻¹, pH= 6,1±0,2, [Catalyseur]= 1g L⁻¹ et T= 25°C).

Pour les deux catalyseurs étudiés, l'évolution du coefficient de distribution K_d (L g⁻¹) en fonction des concentrations initiales en colorant montre que la valeur de K_d décroît légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Lorsque la concentration initiale du colorant augmente, sa concentration à l'équilibre augmente également et d'une façon linéaire (isotherme de Langmuir), la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre augmente aussi. Cependant, l'augmentation excessive de la concentration du colorant conduit à la saturation de la surface du catalyseur, donc la quantité adsorbée à l'équilibre se stabilise, conduisant à la diminution du coefficient de distribution K_d . Ceci confirme aussi que l'adsorption du GV sur la surface des deux catalyseurs se fait par la formation d'une monocouche.

IV.3.1.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique pour les sites d'adsorption multicouches [5,6]. L'équation de Freundlich est communément donnée par:

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (IV.6)$$

La linéarisation de l'équation (IV. 6) donne la relation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (IV.7)$$

où K_f est la constante de Freundlich ($L \text{ kg}^{-1}$), et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité [7,8]. Si $(1/n)$ est égal à l'unité l'adsorption est linéaire, ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si la valeur de $1/n$ est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

Quand la valeur de $1/n$ est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption [8,9]. Le graphe décrivant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (Figure IV. 4) donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\ln K_f$.

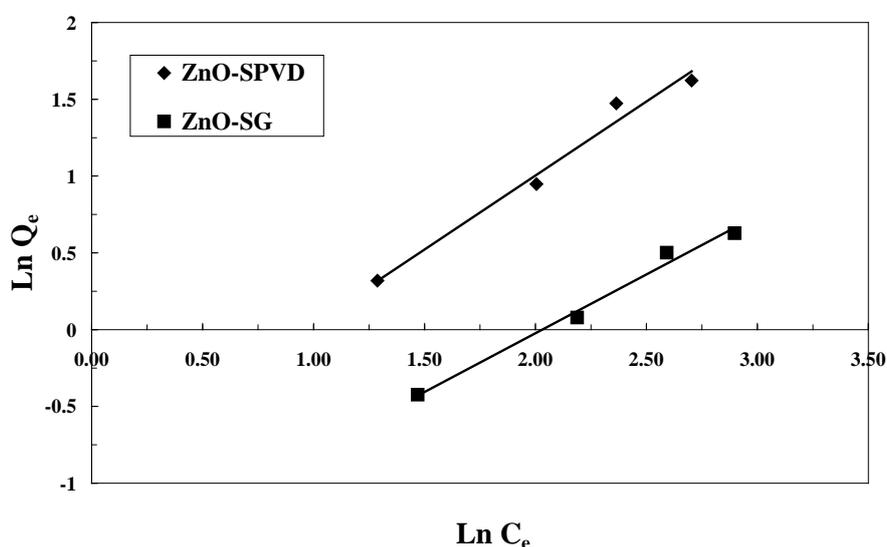


Figure IV.4 : Modélisation des isothermes d'adsorption sur le ZnO-SG et ZnO-SPVD par l'équation de Freundlich: ([Gentiane Violet]= 5-20 mg L^{-1} , $\text{pH}= 6,1\pm 0,2$ [Catalyseur]= 1 g L^{-1} et $T= 25^\circ\text{C}$).

Le tableau IV.3, ci-dessous rassemble les constantes K_f et $1/n$ de Freundlich pour les deux catalyseurs étudiés avec ZnO-SG et ZnO-SPVD, respectivement.

Tableau IV.3 : Les constantes K_f et $1/n$ de Freundlich, pour les deux catalyseurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD).

catalyseurs	K_F	$1/n$	R^2
ZnO-SG	0,211	1,06	0,9778
ZnO-SPVD	0,397	1,02	0,9796

Les résultats obtenus montrent bien que les coefficients de corrélation sont très bons dans les deux cas ($R^2 > 0,97$) mais restent inférieurs à ceux obtenus par Langmuir.

Les valeurs de $1/n$ données sur le tableau précédant sont égales à 1 pour les deux catalyseurs, ceci signifie que l'adsorption est homogène avec une absence des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ce résultat confirme les conclusions tirées par le modèle de Langmuir.

IV.3.1.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin a été également utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux. Dans ce modèle sont prise en compte l'existence d'interactions entre les adsorbats, ce qui implique une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption dans la surface au fur et au mesure du recouvrement de la surface solide à cause de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant [10].

La fraction de recouvrement θ est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre C_e (mg L^{-1}) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (KJ mol^{-1}) et la constante de Temkin K_T (L mg^{-1}).

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (\text{IV.8})$$

θ : taux de recouvrement (Q_{max} déterminée à partir de l'équation de Langmuir)

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (constante des gaz parfait) et T en $^\circ\text{K}$

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (J mol^{-1})

K_T : constante de Temkin (L mg^{-1}).

Le modèle de Temkin sous sa forme linéaire est donné par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{IV.9})$$

Lorsque l'équation de Temkin est vérifiée, le traçage de Q_e/Q_{max} en fonction de $\ln C_e$ va donner une droite dont la pente est égale à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $(RT/\Delta Q) \ln K_T$.

Les résultats expérimentaux de la modélisation de l'adsorption du GV sur la surface de chacun de ZnO-SG et ZnO-SPVD par l'isotherme de Temkin sont donnés par la figure IV.5.

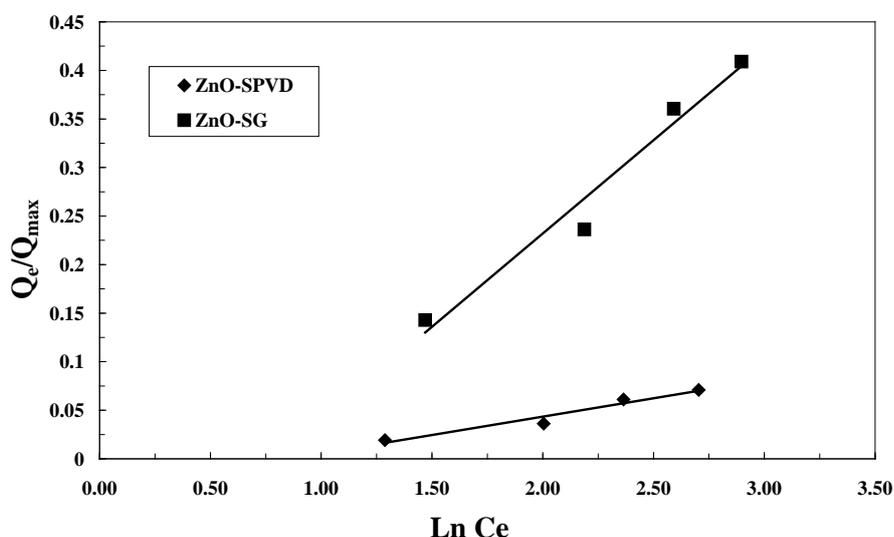


Figure IV.5 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin sur le ZnO-SG et ZnO-SPVD: ([Gentiane Violet]= 5-20 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1g L⁻¹, pH= 6,1±0,2 et T= 25°C).

Le tableau (IV.4) regroupe les paramètres de Temkin pour les deux catalyseurs. Les valeurs des coefficients de corrélation proches de 1 indiquant que le modèle de Temkin s'adapte bien avec les isothermes d'adsorption du Gentiane Violet sur chacun de ZnO-SG et ZnO-SPVD, cependant ces valeurs restent inférieures à ceux obtenus par Langmuir. Ce résultat suppose une adsorption chimique. Les valeurs positives de ΔQ , pour les deux catalyseurs étudiés, signifient que les réactions d'adsorption sont de nature endothermique.

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Temkin pour le Gentiane Violet sur les deux catalyseurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD) à T= 25°C.

catalyseurs	ΔQ (KJ mol ⁻¹)	K_T (L mg ⁻¹)	R ²
ZnO-SG	12,68	0,45	0,967
ZnO-SPVD	64,45	0,42	0,952

IV.3.2. Classification des isothermes d'adsorption

Comme présenté précédemment, on peut décrire les phénomènes d'adsorption par des isothermes d'adsorption, qui représentent la relation entre la quantité d'adsorbat retenue par

l'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du même adsorbat. Le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant peut être suggéré par la forme et l'allure des courbes de ces isothermes. Giles et Smith (1974) ont répertorié quatre types: les isothermes de type L, S, C et H. Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

Ces isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont obtenues par le traçage graphique de $Q_e = f(C_e)$ (figure IV.6), Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par gramme d'adsorbant et C_e la concentration à l'équilibre.

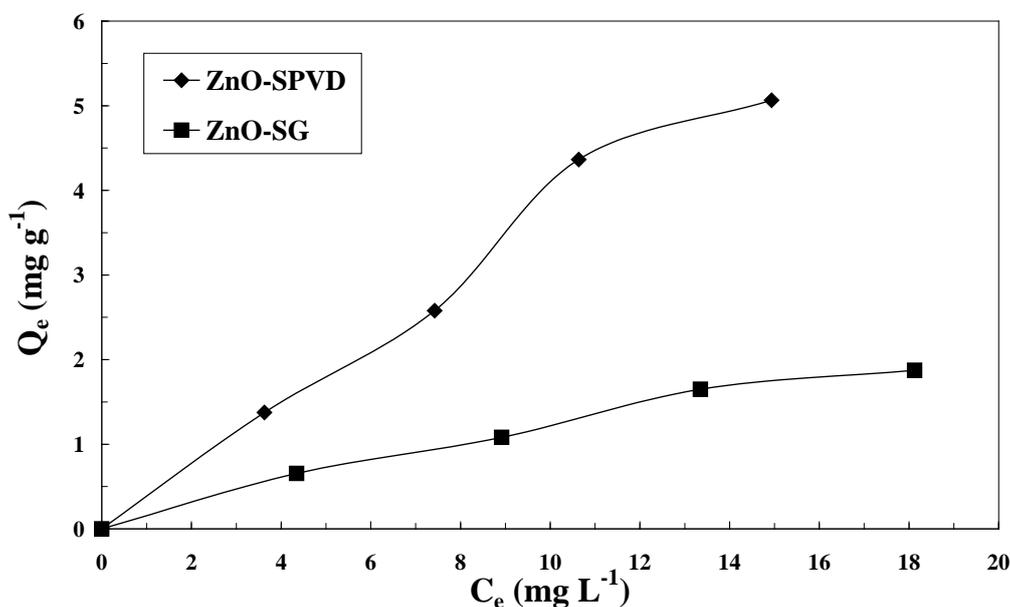


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du Gentiane Violet sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD: ([Gentiane Violet]₀ = 5-20 mg L⁻¹, pH = 6,1±0,2, [Catalyseur] = 1 g L⁻¹ et T = 25°C).

D'après la classification de Giles et al ^[11], les isothermes d'adsorption du colorant étudié sur les deux catalyseurs sont de type L (Langmuir). Ce type indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles ^[12]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant ^[13].

Dégradation photocatalytique du colorant GV par ZnO-SG et ZnO-SPVD

Dans ce chapitre, nous avons étudié et comparé la dégradation par photocatalyse du colorant (violet de gentiane), en présence de deux semi-conducteurs : ZnO-SG et ZnO-SPVD sous l'irradiation UV.

Nous nous sommes intéressés par la suite à déterminer les conditions optimales de dégradation de ce colorant en solution aqueuse. L'influence de certaines paramètres a été examinée tel que : la concentration du catalyseur, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, l'ajout du H₂O₂ et l'ajout des ions HCO₃⁻.

IV.4. Expériences préliminaires

IV.4.1. Photolyse directe du colorant GV par l'Energie UV

La photolyse directe des composés présents dans l'eau à travers l'irradiation UV joue un rôle majeur. Cependant, une absorption suffisante par ces substances est nécessaire pour qu'elles puissent être ensuite détruites de manière sélective avec les conditions des processus appropriés.

Dans la perspective de montrer l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du colorant choisis (GV) dans nos conditions opératoires. Pour cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ce colorant sous irradiation directe en absence du catalyseur. Cette étude a été réalisée sur une solution de colorant en concentration initiale de 10 mg L⁻¹, qui a été soumise à une irradiation UV dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse.

La figure IV.7 donne l'évolution de la concentration résiduelle du colorant étudié en fonction du temps d'irradiation.

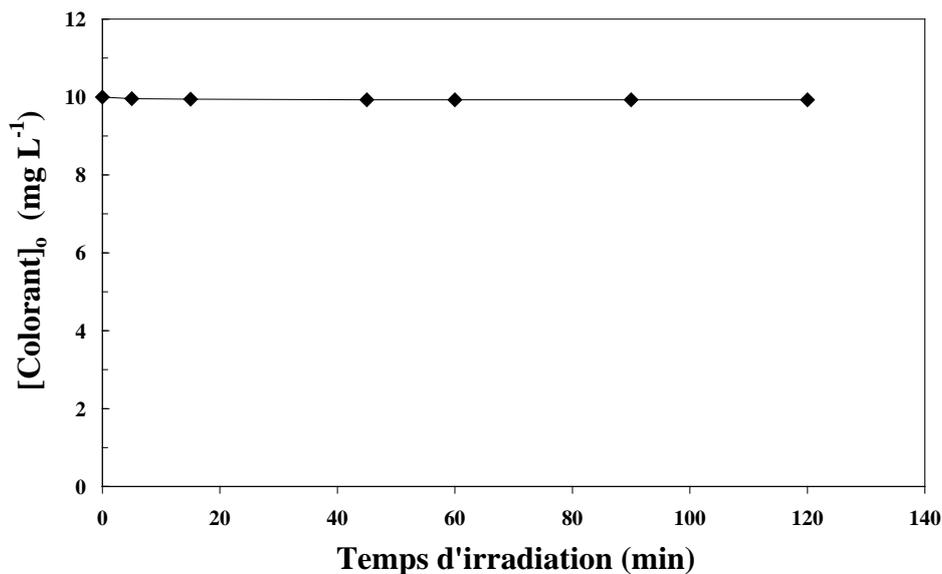


Figure IV.7: Cinétique de la décoloration du colorant par la photolyse directe sous l'irradiation UV: ($[\text{Gentiane Violet}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $I = 60 \text{ W m}^{-2}$).

Les résultats obtenus ont confirmé que la décoloration en absence du catalyseur est négligeable, en effet la diminution de la concentration du Gentiane Violet après deux heures d'irradiation est de 1,2%.

IV.4.2. Equilibre d'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse.

L'étude de l'adsorption du colorant choisis (GV) sur le ZnO-SG et le ZnO-SPVD, implique de toute évidence la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption afin de déterminer le taux d'adsorption du substrat sur le photocatalyseur.

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le catalyseur a permis de vérifier que l'équilibre d'adsorption/désorption de Gentiane Violet, est atteint au bout de 15 minutes pour les deux types de ZnO étudiés. Dans nos études de photocatalyse, les suspensions polluant/catalyseur ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, un temps qui est donc largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

La figure IV.8 montre l'évolution des taux d'adsorption à l'équilibre de Gentiane Violet, sur la surface des deux catalyseurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD).

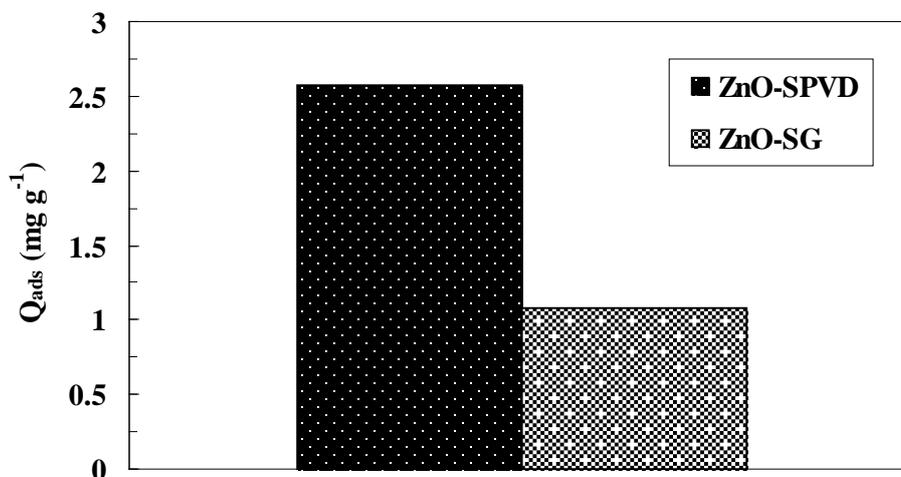


Figure IV.8 : Taux d'adsorption de Gentiane Violet sur les deux catalyseurs ZnO-SG et ZnO-SPVD: ($[\text{Gentiane Violet}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats montrent une faible adsorption du Gentiane Violet sur le catalyseur ZnO-SG par rapport au ZnO-SPVD. Cette différence est due à la nature des interactions des molécules du Gentiane Violet avec les particules de chaque catalyseur.

IV.5. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination des polluants organiques (colorants, solvants, pesticides, organochlorés,...).

L'objectif de nos études est de quantifier de manière objective le rendement d'élimination du colorant choisi (violet de gentiane) par le procédé photocatalytique en présence de deux catalyseurs (ZnO-SG et ZnO-SPVD) et d'optimiser les conditions de travail en vue d'obtenir les meilleurs taux d'élimination.

L'évaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV a été réalisée par la dégradation photocatalytique du colorant choisi, à une concentration initiale de 10 mg L^{-1} , à pH naturel et en présence du ZnO-SG et le ZnO-SPVD à 1 g L^{-1} . Les irradiations sont effectuées à 365 nm avec un flux photonique de 60 W m^{-2} et à température fixée à 25°C .

Les changements en fonction du temps d'irradiation de la concentration du Gentiane Violet (en mg L^{-1}) au cours du processus photocatalytique et en présence des deux catalyseurs testés sont présentés dans la figure IV.9.

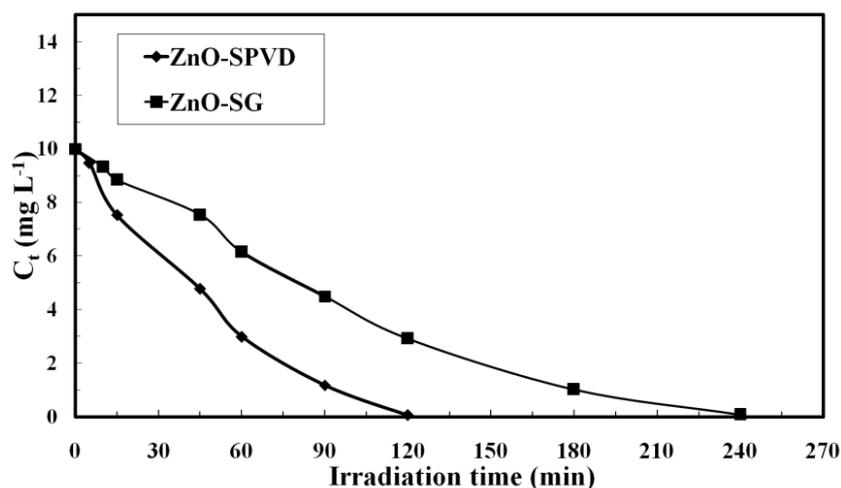


Figure IV.9 : Evolution de la concentration de GV en présence de ZnO-SG et ZnO-SPVD: ([Gentiane Violet]= 10mg L^{-1} , [Catalyseur]= 1g L^{-1} , $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $I = 60\text{ W m}^{-2}$).

Les changements de la concentration du Gentiane Violet au cours du processus photocatalytique en présence des deux types de catalyseurs à différents temps d'irradiation, montrent que le Gentiane Violet étudié en présence de chacun de ZnO-SG et le ZnO-SPVD ont disparu complètement. La disparition totale du GV en présence de ZnO-SG et ZnO-SPVD est obtenue au bout de 240 minutes et 120 minutes, respectivement. Une décoloration plus rapide du Gentiane Violet est observée en présence de ZnO-SPVD par rapport au ZnO-SG.

IV.5.1 Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant

Pour décrire les cinétiques de dégradation des colorants étudiés, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [14,15]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation (IV.12):

$$V = -\frac{dC}{dT} = K_{app}C \quad (\text{IV.12})$$

Où V : Vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1}).

C : Concentration en solution du colorant (mg L^{-1}).

t : Temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$ min aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (\text{IV.13})$$

Le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} . La figure IV.10 illustre le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps pour le colorant (10 mg L^{-1}) à pH naturel et en présence des deux photocatalyseurs étudiés (1 g L^{-1}) (ZnO-SG et ZnO-SPVD) et sous un flux photonique incident de 60 W m^{-2} .

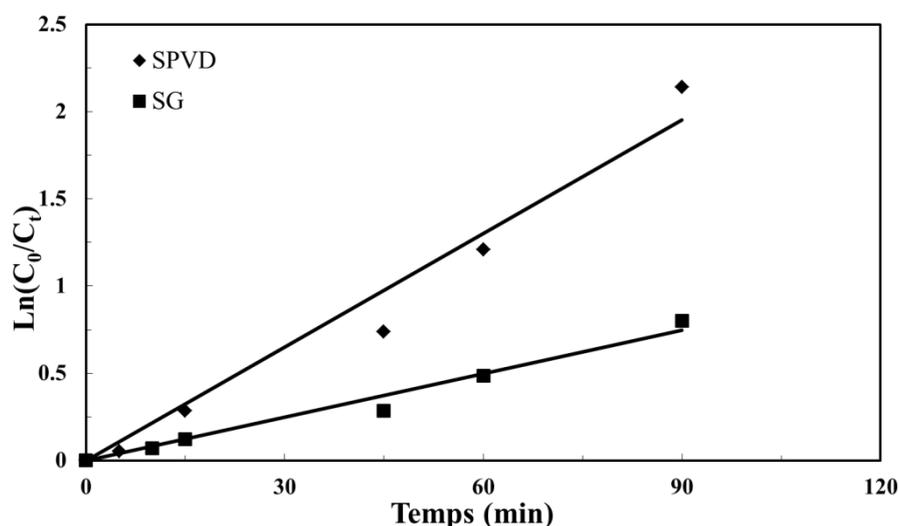


Figure IV.10: Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation : ([Gentiane Violet]= 10 mg L^{-1} , [Catalyseur]= 1 g L^{-1} , pH= $6,1 \pm 0,2$, T= 25°C et I= 60 W m^{-2}).

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation du Gentiane Violet par le procédé photocatalytique est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales. Les différentes valeurs de k_{app} et les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les deux différents catalyseurs sont donnés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation du Gentiane Violet en présence de ZnO-SG et ZnO-SPVD par le procédé photocatalytique : ([Gentiane Violet]= 10 mg L^{-1} , [Catalyseur]= 1 g L^{-1} , pH= $6,1 \pm 0,2$, T= 25°C et I= 60 W m^{-2}).

	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
ZnO-SG	8.3×10^{-3}	0,992
ZnO-SPVD	2.17×10^{-2}	0,991

Il est démontré que la constante de vitesse de dégradation du GV en présence de ZnO-SPVD est 2,6 fois plus élevée qu'en présence de ZnO-SG, ce qui indique que le procédé de production de catalyseur affecte considérablement son efficacité photocatalytique. L'augmentation de l'efficacité du ZnO-SPVD peut être attribuée à sa plus grande surface spécifique par rapport au ZnO-SG; une grande surface spécifique et une petite taille de particule fournissent des sites plus actifs sur la surface du catalyseur ce qui accélèrent la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ qui attaquent ensuite les molécules du Gentiane Violet au cours du système photocatalytique.

IV.5.2. Taux de la décoloration photocatalytique du colorant

Le degré de décoloration en fonction du temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max} du colorant, il est calculé par l'expression suivante:

$$\text{Décoloration (\%)} = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV.14})$$

Où, A_0 est l'absorbance initiale du colorant et A est l'absorbance au temps t , à la longueur d'onde relative à l'absorbance du chromophore (la bande la plus intense).

La figure IV.11 représente le taux de dégradation au bout de 120 minutes d'irradiation du Gentiane Violet à une concentration de 10 mg L^{-1} en présence de chacun des deux catalyseurs étudiés, les taux de décoloration de Gentiane Violet obtenus sont égaux à 100% et 70% pour le ZnO-SPVD et ZnO-SG, respectivement.

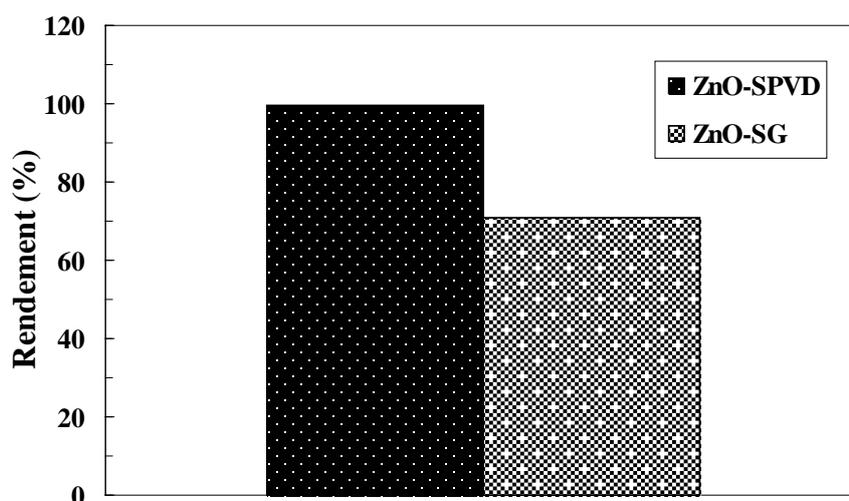


Figure IV.11 : Evaluation du taux de décoloration du Gentiane Violet en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG : ([Gentiane Violet]= 10 mg L^{-1} , [Catalyseur]= 1 g L^{-1} , $T= 25^\circ\text{C}$, $I= 60 \text{ W m}^{-2}$, $\text{pH}= 6,1\pm 0,2$ et temps de contact = 120 min).

Le catalyseur ZnO-SPVD présente un taux de dégradation supérieure à celui obtenu par le catalyseur ZnO-SG.

IV.6. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique du GV

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du colorant étudié (GV) en présence d'une suspension de ZnO (ZnO-SPVD et ZnO-SG), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du GV. Les paramètres sont la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la présence des sels inorganiques ($NaHCO_3$).

IV.6.1. Influence de la concentration initiale en colorant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. Puisque les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau usagée de l'industrie textile est dans la gamme de 10 à 50 mg L⁻¹ [16,17]. Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en colorant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules du Gentiane Violet plutôt que par la surface du ZnO, il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant.

L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique du colorant GV en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en colorant de 5 à 20 mg L⁻¹ à pH naturel. La figure IV.12 rapporte l'évolution de la constante k_{app} de photodégradation de Gentiane Violet à différentes concentrations et en présence des deux catalyseurs étudiés (ZnO-SPVD et ZnO-SG).

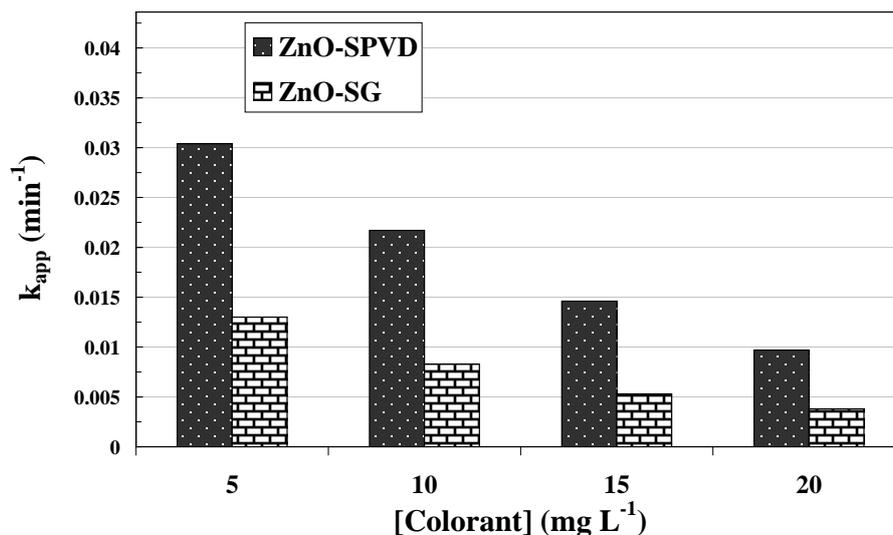


Figure IV.12 : Influence de la concentration initiale du Gentiane Violet en présence des catalyseurs ZnO-SPVD et ZnO-SG sur la constante de vitesse de dégradation du colorant: ([Gentiane Violet]= 5-20 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹, pH= 6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m⁻²).

L'examen de l'évolution de la constante de vitesse k_{app} pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation du Gentiane Violet diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [18,19].

En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur, [20,21]. La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules des polluants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation. Chen Y. et al. [22], signalant qu'il n'excite pas une forte dépendance entre la quantité absorbée en polluant et la vitesse de dégradation. La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être

absorbée par les molécules du colorant plutôt que par les particules de ZnO ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces $\bullet\text{OH}$ et $\text{O}_2^{\bullet-}$ diminuent, [23,24,]. De plus, l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis le nombre d'espèces actives photogénérées ($\bullet\text{OH}$ et h^+) conduit à une diminution significatif de la vitesse de dégradation du colorant étudié.

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes [25]:

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [26,27]. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit:

$$V_0 = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (\text{IV. 16})$$

où:

V_0 : Vitesse de la réaction de dégradation de substrat ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

C_0 : Concentration initiale du composé organique (mg L^{-1}) ;

C : Concentration du composé organique (mg L^{-1}) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

k_r : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

K_{LH} : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (L mg^{-1}).

L'inverse de l'équation (IV.16) conduit à:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH} C_0} \quad (\text{IV. 17})$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}} \quad (\text{IV. 18})$$

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation. Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 de chaque colorant en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG sont montré sur la figure IV.13. Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/k_{app}$ et C_0 . Les pentes de ces droites sont égales à $1/k_r$ et les abscisses à l'origine sont égales à $(1/k_r K_{LH})$.

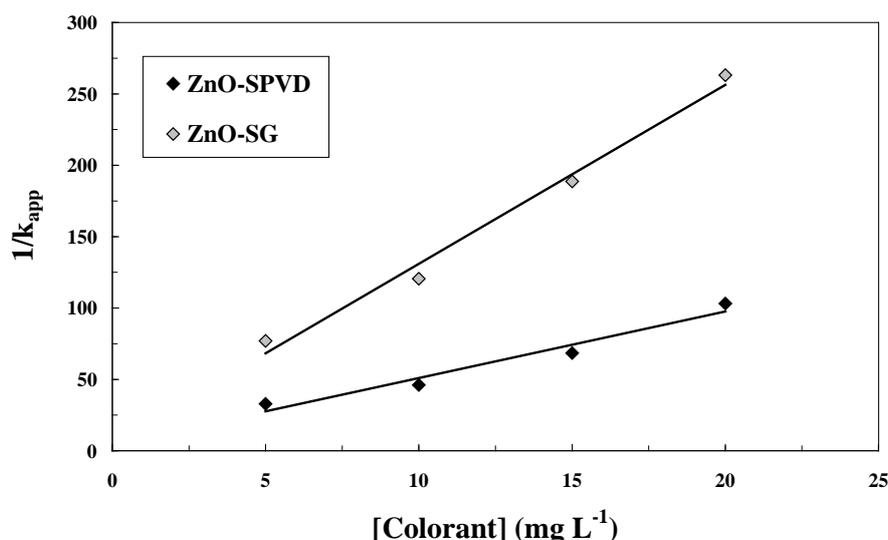


Figure IV.13 : Tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de Gentiane Violet en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG :
 ([Gentiane Violet]= 5-40 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1g L⁻¹, pH=6,1±0,2, T= 25°C et I= 60 W m⁻²).

La cinétique de dégradation photocatalytique du Gentiane Violet montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le coefficient de corrélation $R^2 > 0,97$ est satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de réacteur. Les valeurs trouvées des constantes de dégradation et les constantes d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood ainsi que ceux du modèle de Langmuir pour les deux catalyseurs sont regroupées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Constantes du model de Langmuir-Hinshelwood et de Langmuir pour les deux catalyseurs (ZnO-SPVD et ZnO-SG).

Catalyseur	Model de Langmuir-Hinshelwood			Model de Langmuir
	k_r (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_{LH} (L mg ⁻¹)	R^2	K_L (L mg ⁻¹)
ZnO-SPVD	0,215	1,06	0,960	0,0053
ZnO-SG	0,445	2,25	0,987	0,0380

Il apparaît que la constante d'adsorption K_{L-H} sous l'irradiation pour le ZnO-SPVD est beaucoup plus élevée que celle pour le ZnO-SG avec un facteur de 2,4. Les constantes d'équilibre d'adsorption sous irradiation obtenues sont différentes de celles déterminées à partir des isothermes d'adsorption à l'obscurité. Nous observons que K_{LH} est nettement supérieure à K_L (calculer à partir de l'équation de Langmuir). La valeur de la constante d'adsorption K_{L-H} pour la dégradation photocatalytique était environ 200 fois et 59 fois plus élevée que la constante d'adsorption K_L dans l'obscurité pour le ZnO-SPVD et le ZnO-SG, respectivement.

Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH} est plus forte que K_L calculée à l'obscurité [28,29,30,31,32]. De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, Lin et al. [30] supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham et al. [31], la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al. [32] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction photocatalytique. Et enfin, Xu et al. [33] supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_L et K_{LH} est celle signalée par Vulliet [34], il s'agirait d'un phénomène de thermoadsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du catalyseur:

- La recombinaison des électrons et des trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.
- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

IV.6.2. Influence du pH de la solution

L'eau usée des industries textiles a habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets de l'industrie textile et de la génération des radicaux hydroxyles [35]. Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats,

l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [36].

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Gentiane Violet a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 1 et 12. Le pH a été ajusté par addition de NaOH (1 mol L^{-1}) pour les milieux basiques et H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en Gentiane Violet de 10 mg L^{-1} , en présence de 1 g L^{-1} de ZnO (ZnO-SPVD et ZnO-SG) et sous un flux lumineux constant de 60 W m^{-2} .

La figure IV.14 rapporte les évolutions en fonction du pH des constantes apparentes de décoloration du Gentiane Violet en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG. Dans l'insertion sont rapportées les quantités adsorbées du colorant en fonction du pH.

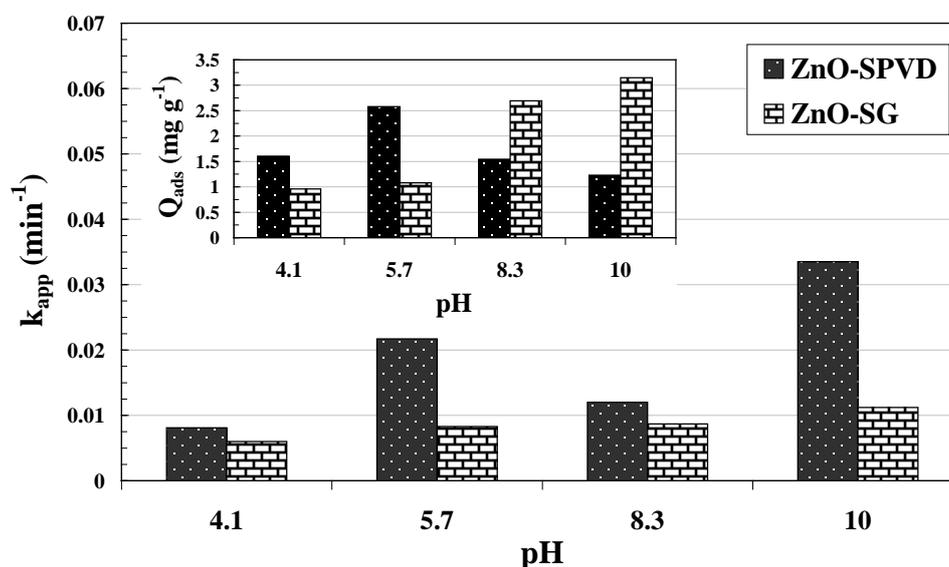


Figure IV.14: Evolution de la constante cinétique apparente k_{app} de la dégradation photocatalytique de Gentiane Violet en fonction du pH initial de la solution en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG. En insertion : Evolution des quantités adsorbées du Gentiane Violet en fonction du pH ($[\text{Gentiane Violet}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que la dégradation photocatalytique de ce colorant est très dépendante du pH du milieu. En plus, le pH joue un rôle important sur l'évolution de la quantité adsorbée du Gentiane Violet sur les deux catalyseurs étudiés et une corrélation a été observée, pour certaines valeurs de pH, entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ce colorant.

L'élimination photocatalytique du GV s'est avérée plus rapide à un pH alcalin pour les deux catalyseurs et la dégradation du GV a été plus efficace en présence du catalyseur ZnO-SPVD en milieu alcalin (pH 10) en comparaison du catalyseur ZnO-SG. Étant donné que l'adsorption du GV est élevée à pH alcalin (insertion dans la figure IV.14), la dégradation du GV est également efficace dans ces conditions. Cela révèle que l'adsorption du Gentiane Violet à la surface du catalyseur joue un rôle vital sur l'efficacité de dégradation du colorant.

De plus, à un pH légèrement alcalin, la constante de vitesse de dégradation du GV augmente en raison de la disponibilité des ions OH^- à des concentrations suffisantes pour une augmentation de la vitesse de réaction. Ces ions OH^- génèrent des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui sont responsables de l'oxydation des matières organiques.

IV.6.3. Influence de l'ajout du H_2O_2

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photocatalytique UV/ H_2O_2 /ZnO. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité de la réaction photocatalytique. La concentration du Gentiane Violet étant fixée à 10 mg L^{-1} et la concentration du H_2O_2 de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

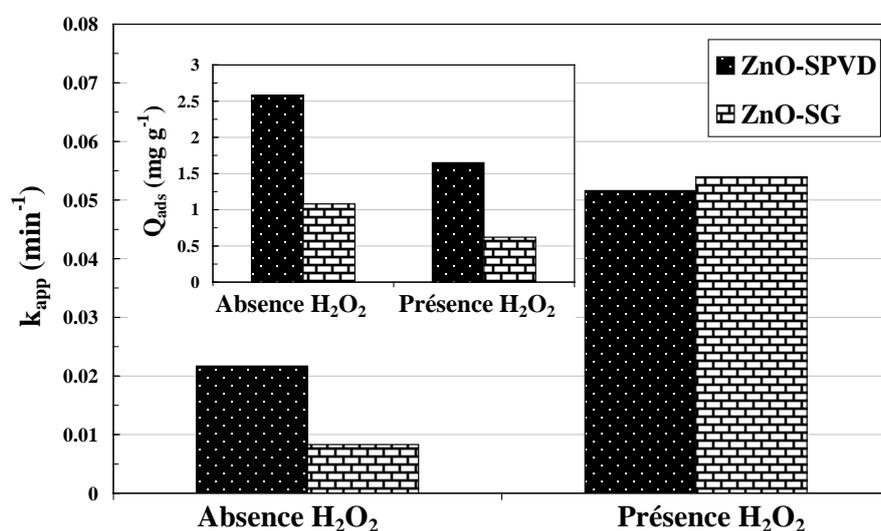


Figure IV.15: Evolution de la constante cinétique apparente k_{app} de la dégradation photocatalytique de Gentiane Violet en fonction de la concentration de H_2O_2 en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG.

Insertion : Evolution de la quantité adsorbée Q_{ads} de Gentiane Violet en fonction de la concentration de H_2O_2 : ($[\text{Gentiane Violet}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

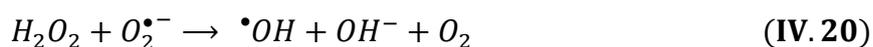
La figure IV.15 montre une évolution de la constante cinétique apparente de la disparition de Gentiane Violet en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène pour ZnO-SPVD et ZnO-SG ; et les quantités adsorbées de ce colorant sur la surface de ZnO pour les deux cas (absence et présence de H₂O₂) sont présentées dans l'insertion de cette figure.

Le taux de dégradation a augmenté avec l'addition de H₂O₂ pour les deux catalyseurs avec un rapport de 2,4 fois et 6,5 fois pour ZnO-SPVD et ZnO-SG, respectivement. Il a été observé que la dégradation de GV se déroule légèrement plus rapidement en présence de ZnO-SG par rapport à ZnO-SPVD.

En revanche, la quantité adsorbée de GV diminue après l'ajout de H₂O₂ pour les deux catalyseurs. En fait, les molécules de peroxyde d'hydrogène peuvent entrer en compétition avec les molécules de GV lors de l'adsorption à la surface du catalyseur entraînant une diminution de la quantité adsorbée de GV à la surface du catalyseur.

Ces résultats indiquent que les propriétés structurales du catalyseur (taille cristalline moyenne et surface spécifique) jouent un rôle important dans l'activité photocatalytique des échantillons de ZnO en présence de H₂O₂.

L'amélioration de la dégradation du colorant par l'ajout de H₂O₂ est due à l'augmentation des concentrations en radicaux hydroxyles car elle inhibe la recombinaison e⁻ - h⁺ selon les Equations suivantes. (Eq.19) et (Eq.20) [37,38]:



IV.6.4. Influence de l'ajout des ions HCO₃⁻

Dans les rejets textiles, les colorants sont souvent présents avec une multitude de composés organiques et inorganiques qui peuvent influencer le processus de traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence des ions HCO₃⁻, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu de traitement.

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions sur la dégradation photocatalytique de colorant GV à une concentration initiale de 10 mg L⁻¹, à pH naturel, contenant les deux

différents catalyseurs de ZnO à 1 g L^{-1} , et en présence de l'ion inorganique testé : HCO_3^- à une concentration de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, ont été irradiées sur un flux de 60 W m^{-2} .

L'effet de l'addition de NaHCO_3 dans la solution du Gentiane Violet ($\text{pH} \approx 8,3$, HCO_3^- est l'espèce prédominante du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ dont le $\text{pK}_a = 10,2$) sur l'oxydation photocatalytique du colorant choisi a été étudié. La figure V.16, présente la variation des constantes cinétiques de la décoloration de ce colorant en absence ou en présence de HCO_3^- pour les deux catalyseurs (ZnO-SPVD et ZnO-SG). Les insertions dans ces figures présentent l'évolution de la quantité adsorbée Q_{ads} du colorant en absence ou en présence de HCO_3^- .

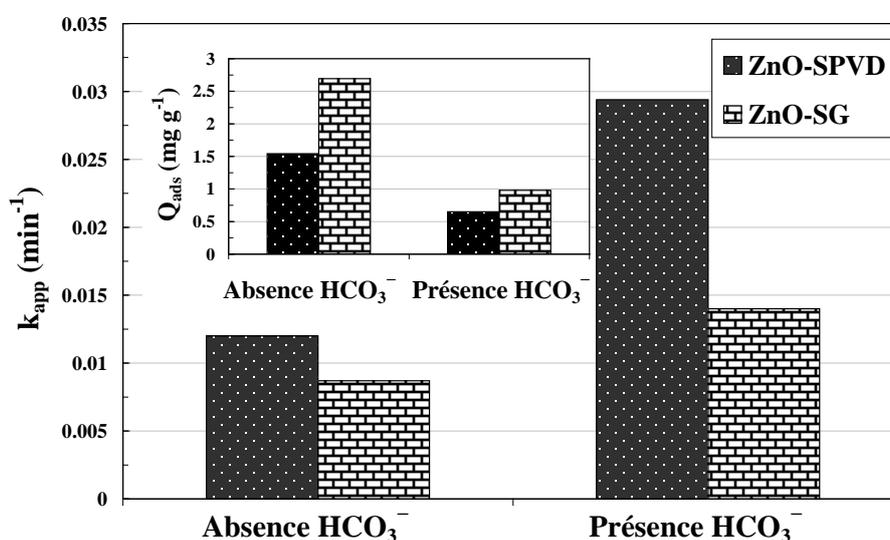


Figure IV.16: Influence de HCO_3^- sur la dégradation photocatalytique du Gentiane Violet en présence de ZnO-SPVD et ZnO-SG.

Insertion : Evolution de la quantité adsorbée Q_{ads} de Gentiane Violet en présence ou en absence de HCO_3^- : ($[\text{Gentiane Violet}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 8,3$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Pour les deux catalyseurs, la constante de vitesse de dégradation du GV a augmenté avec l'ajout d'ions HCO_3^- dans la solution de GV avec un rapport de 2,4 fois et 1,6 fois pour ZnO-SPVD et ZnO-SG, respectivement. Il a été observé que la dégradation du GV se déroule beaucoup plus rapidement en présence de ZnO-SPVD par rapport à ZnO-SG. Pour les résultats d'adsorption (insertion dans la figure IV.16), l'inhibition de la quantité d'adsorption de GV sur la surface des catalyseurs ZnO peut être attribuée à une adsorption compétitive sur la surface de ZnO entre ces anions HCO_3^- et les molécules de colorant.

L'amélioration de la dégradation du GV par l'addition d'ions HCO_3^- peut être attribuée au fait qu'après l'addition d'ions HCO_3^- , le pH de la solution augmente et le milieu devient alcalin, le pH de la solution sera d'environ 8,3. Ainsi, puisque le GV est un colorant cationique, il est chargé positivement dans un milieu alcalin, tandis que la surface de ZnO sera chargée négativement, ce qui conduit à une attraction électrostatique entre les molécules de colorant et la surface de ZnO et une adsorption pourrait se produire, et par conséquent, la dégradation du GV la constante de vitesse augmente [39].

De plus, une autre raison peut expliquer ces résultats est qu'après l'addition d'ions HCO_3^- , des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ se sont formés dans la solution, car les radicaux carbonates peuvent attaquer les molécules de colorant et améliorer la réaction photocatalytique, cependant, le $\text{CO}_3^{\bullet-}$ les radicaux sont moins réactifs que les radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ [40].

IV.7. Conclusion :

IV.7.1. Adsorption :

Le catalyseur ZnO-SPVD présente une capacité d'adsorption plus forte que le ZnO-SG.

Les isothermes d'adsorption des deux catalyseurs étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir (Q_{max} : ZnO-SPVD > ZnO-SG), et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption de GV sur les deux catalyseurs étudiés prouvant ainsi une adsorption chimique des deux catalyseurs étudiés.

Les isothermes d'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs sont de type L (Langmuir). Ce type indique une adsorption à plat des molécules bifonctionnelles et le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.

IV.7.2. Photocatalyse :

Le ZnO préparé en utilisant la méthode SPVD était plus efficace dans la dégradation photocatalytique du Gentiane Violet sous rayonnement UV que le matériau préparé en utilisant la méthode SG. Ces résultats indiquent que les caractéristiques physiques du

catalyseur (taille des particules et surface spécifique) jouent un rôle vital dans l'efficacité des catalyseurs à base de ZnO.

Dans le but d'atteindre une efficacité de dégradation plus élevée de la solution de colorant GV, l'effet de différents paramètres opérationnels a été étudié. Pour les deux catalyseurs, les résultats expérimentaux ont montré que la vitesse de dégradation augmente avec la diminution de la concentration en colorant; la vitesse de dégradation en milieu alcalin était plus élevée que celle en milieu naturel et acide et la présence d'ions H_2O_2 et HCO_3^- augmentait l'efficacité de la photodégradation. Dans les différentes conditions étudiées, une meilleure activité photocatalytique du ZnO préparé par la méthode SPVD (méthode physique) a été observée par rapport au ZnO préparé par la méthode sol-gel (méthode chimique). Il a également été observé par des études d'adsorption que l'adsorption du colorant est une condition préalable au processus de dégradation et qu'il existe une corrélation entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique dans différentes conditions opératoires.

Références bibliographiques « Chapitre IV »

- [1] Moreau S., *Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants*, relu par Hélène Soyer (professeur agrégée à l'ENS), (2003).
- [2] Panneer Selvam P., Preethi S., Basakaralingam P., Thirakaran N., Sivasamy A. et Sivanesan S., *Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite*. J. Hazard. Mater., 155, (2008) 39-44.
- [3] Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., Vermeulen T., *Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966) 212-223.
- [4] Bouberka Z., Khenifi A., Benderdouche N., Derriche Z., *Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite*, J. Hazardous Materials B133, (2006)154-161.
- [5] Van Bemmelen J.M., *Über die Adsorptionsverbindungen und das Adsorptionsvermögen der Ackererde*, Landwirtsch Versuchsstat, 35, (1888) 69.
- [6] Freundlich, H., *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, (1909).
- [7] Vinod K. G., Mohan D., Saini V. K., *Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral*, J. Colloid and Interface Science 298, (2006) 79-86.
- [8] Özcan A. S., Özcan A., *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite*, J. Colloid and Interface Science 276, (2004) 39-46.
- [9] Rawajfih Z., Najwa N., *Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant modified bentonite*, J. Colloid and Interface Science 298, (2006) 39-49.
- [10] Fujihira M., Satoh Y., Osa T., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂*, Nature 293 (1981) 206-208.
- [11] Giles C.H., D'Silva A.P., Easton I.A., *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation*, J. Colloid Interface Sci. 47 (1974) 766-778.
- [12] Edeline F. *L'épuration physico-chimique*, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998).
- [13] Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., and Krimissa, M., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*, Applied Geochemistry. 22 (2007) 249-275.
- [14] Farran A., Ruiz S., *Degradation of Phenoxy Acid and Phenylurea Herbicides*, J. Chromatog. A, 1024 (2004) 267-274.
- [15] Macounová K., Krysová H., Ludvík J. and Jirkovsky J., *Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles*. J. Photochem. Photobio. A, 156 (1-3), (2003) 273-282.
- [16] Arslan I. and Akme Mehmet Balcioglu I., *Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study*, Dyes and Pigments, 43 (1999) 95-108.
- [17] Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M., *Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine*, J. Catal 201 (2001) 46-59.
- [18] Vasanth Kumar K., Porkodi K., Selvaganapathi A., *Constraint in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst*, Dyes Pigm. 75 (2007) 246-249.
- [19] Kansal S.K., Singh M., Sudc D., *Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts*, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 581-590.
- [20] Carp O., Huisman C.L., Reller A., *Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide*, Solid State Chem. 32 (2004) 33-177.

- [21] Lhomme L., *Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles*. Thèse de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, (2006).
- [22] Chen Y., Yang S., Wang K., Lou L., *Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 172 (2005) 47-54.
- [23] So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K., *Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation*. Chemosphere. 46 (2002) 905-912.
- [24] Grzechulska J., Morawski A.W., *Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxide*, Appl. Catal. B: Environ., 36 (2002) 45-51
- [25] Bouafia S., *La Dégradation Photocatalytique d'une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant*, Mémoire de Magister, UST Houari Boumediène, (2004).
- [26] Poullos I., Micropoulou E., Panou R., Kostopoulou E., *Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides*. Appl Catal B Environ. 41 (2003) 345-55.
- [27] Senthilkumar S., Porkodi K., Gomathi R., Geetha Maheswari A., Manonmani N., *Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution*. Dyes and Pigments. 69 (2006) 22-30.
- [28] R. Enriquez, P. Pichat, Langmuir, *Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO₂ in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal*, American Chemical Society, 17 (2001) 6132-6137.
- [29] Mills A., Morris S., *Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium-dioxide - a study of the initial kinetics of carbon-dioxide photogeneration*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 71 (1993) 75-83.
- [30] Lin H.F., Ravikrishna R., Valsaraj K.T., *Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst*, Sep. Purif. Technol. 28 (2002) 87-102.
- [31] Cunningham J. and Al-Sayyed G., *Factors influencing efficiencies of TiO₂ sensitised photodegradation part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol.86, (1990) 3935-3941.
- [32] Meng Y., Huang X., Wu Y., Wang X., Qian Y., *Kinetic study and modelling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities*, Environ. Pollut., vol. 117 (2002) 307-313.
- [33] Xu Y., Langford C.H., *Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 133 (2000) 67-71.
- [34] Vulliet E., Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- [35] Neppolian B., Choi H. C., Shankar M. V., Banumathi A., Murugesan V., *Semiconductorassisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution*, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, (2002).
- [36] Cazoir D.-A., *Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse heterogene : application a la depollution des eaux de cales*, Thèse de l'université de Lyon. N° d'ordre : 342, décembre (2011).
- [37] Chu W., Wong C. C., *The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations*. Water Research. 38, (2004) 1037-1043.
- [38] Berberidou C., Avlonitis S., Poullos I., *Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration*, Desalination. 249 (2009) 1099-1106.
- [39] N. Laid, N. Bouanimba, R. Zouaghi and T. Sehili. *Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts*. Desalination and Water Treatment. 57 (2016), 19357-19373.

-
- [40] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi and T. Sehili. *A Comparative Study of the Activity of TiO₂ Degussa P25 and Millennium PCs in the Photocatalytic Degradation of Bromothymol Blue*. International Journal of Chemical Reactor Engineering (2017) 20170014.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse développe d'une part l'étude de la croissance contrôlée des nanostructures de ZnO par deux méthodes de synthèse, une méthode chimique qui est la méthode de Sol-Gel ZnO-SG et une méthode physique qui est la technique de Sublimation – Condensation ZnO-SPVD; et d'autre part ces résultats visent à comparer et à corrélérer les efficacités photocatalytiques aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés dans le but de définir de nouveaux catalyseurs plus performants.

D'abord un travail d'optimisation des conditions d'élaboration des nanopoudres de ZnO par la méthode sol-gel a été effectué en faisant varier plusieurs paramètres : la concentration des précurseurs, le temps et la température de gélification. Les résultats obtenus de l'analyse des rayons X des différents échantillons, montrent que les meilleures conditions d'élaboration des nanopoudres de ZnO par voie sol gel ont été acquies pour : un rapport de concentration $C_{AZ}/C_{AC} = 0,06$, un temps de gélification de 6h et une température de gélification de 130°C.

L'analyse effectuée par diffraction des rayons X pour ZnO-SG ou ZnO-SPVD a montré que tous les échantillons cristallisent dans une structure hexagonale würtzite. Le calcul de la taille moyenne des cristallites obtenue était de 26 nm pour les particules préparées par la voie sol-gel ZnO-SG et 36 nm en cas de la technique de sublimation – condensation ZnO-SPVD.

Les images MEB obtenues pour les deux méthodes sont complètement différentes. Ceci se manifeste par le fait que pour SPVD nous sommes en présence d'éléments sous forme de feuilles bidimensionnelle, ce qui n'est pas le cas pour SG où on a un genre de galets.

Le résultat de l'analyse Raman a fourni les informations concernant la qualité structurale des deux catalyseurs ZnO-SG et ZnO-SPVD. Le spectre Raman des deux échantillons présente un pic à 438 cm^{-1} qui est issu du mode E_2^{high} , ce dernier caractérise la structure würtzite du ZnO. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par DRX. De plus, le pic E_2^{high} du ZnO-SG est plus intense par rapport au ZnO-SPVD. Cela signifie moins de défauts et une bonne cristallinité du ZnO-SG par rapport au ZnO-SPVD.

Les mesures de spectroscopie UV-Visible révèlent que toutes les poudres de ZnO étudiées présentent un bord d'absorption dans la région UV et le résultat suggère que l'activité photocatalytique pourrait être bonne sous irradiation par la lumière UV. Le bord d'absorption

du ZnO synthétisé par la méthode sol – gel est à une longueur d'onde inférieure à ZnO-SPVD. La longueur d'onde inférieure (décalage bleu) indique une augmentation de l'énergie de bande interdite. Cette longueur d'onde inférieure est due au renforcement du confinement quantique des porteurs de charges avec une diminution de la taille des particules de ZnO. Par conséquent, la taille de ZnO est plus petite dans la méthode sol – gel par rapport à SPVD.

A la fin de cette partie, nous pensons que le travail accompli dans cette partie a montré que les poudres de ZnO élaborés par les deux voies (SG et SPVD) sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très compatibles avec celles rapportées dans la littérature. On peut conclure que les nanopoudres de la méthode Sol-Gel présente une bonne qualité structurale et une aptitude spectroscopique et optique répondant favorablement à nos aspirations pour l'application de ces poudres dans la photocatalyse.

Les deux catalyseurs obtenus ZnO-SG et ZnO-SPVD sont ensuite appliqués pour le traitement de l'eau contenant un colorant (Gentian Violet) comme polluant modèle par photocatalyse hétérogène en présence des rayonnements UV/Visible. L'étude préliminaire de l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur à l'obscurité a montré que le catalyseur ZnO-SPVD présente une capacité d'adsorption plus élevée que le ZnO-SG (Q_{max} : ZnO-SPVD > ZnO-SG). Les isothermes d'adsorption des deux catalyseurs étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Temkin s'adapte bien aux isothermes d'adsorption de GV sur les deux catalyseurs étudiés prouvant ainsi une adsorption chimique des deux catalyseurs étudiés.

Les isothermes d'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs sont de type L (Langmuir). Ce type indique une adsorption à plat des molécules bifonctionnelles et le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

Lors du traitement photocatalytique, les deux catalyseurs ZnO-SG et ZnO-SPVD ont été efficaces pour la dégradation du Gentiane Violet en solution aqueuse. Cependant, le ZnO préparé en utilisant la méthode SPVD était plus efficace que le ZnO préparé en utilisant la méthode SG. Ces résultats indiquent que les caractéristiques physiques du catalyseur (taille

des particules et surface spécifique) jouent un rôle vital dans l'efficacité des catalyseurs à base de ZnO.

Une étude paramétrique a été ensuite réalisée afin d'optimiser l'efficacité de la dégradation du colorant GV. Pour les deux catalyseurs, les résultats expérimentaux ont montré que la vitesse de dégradation augmente avec la diminution de la concentration en colorant; la vitesse de dégradation en milieu alcalin était plus élevée que celle en milieu naturel et acide et la présence de H_2O_2 et de HCO_3^- augmentait l'efficacité de la photodégradation. Dans les différentes conditions étudiées, une meilleure activité photocatalytique du ZnO préparé par la méthode SPVD (méthode physique) a été observée par rapport au ZnO préparé par la méthode sol-gel (méthode chimique). Il a également été observé par des études d'adsorption que l'adsorption du colorant est une condition préalable au processus de dégradation et qu'il existe une corrélation entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique dans différentes conditions opératoires.

Dans les perspectives, Il serait fort intéressant de lier ce travail à une étude de développement des nouveaux catalyseurs, photosensibles, sur un domaine plus large, destinés à améliorer les performances photocatalytiques dans le domaine de l'UV et d'utiliser le rayonnement visible sur une gamme spectrale plus large et l'utilisation en photocatalyse solaire à des fins de dépollution de l'eau.

Elaboration et étude des propriétés physiques et chimiques de nanopoudres d'oxyde de zinc pour une application en photocatalyse hétérogène

Résumé

L'objectif de cette thèse est l'étude de la croissance contrôlée des nanostructures de ZnO par deux méthodes de synthèse, une méthode chimique qui est la méthode de Sol-Gel ZnO-SG et une méthode physique qui est la technique de Sublimation – Condensation ZnO-SPVD. Cette étude vise à comparer et à corrélérer les efficacités photocatalytiques aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés

Une optimisation des conditions d'élaboration des nanopoudres de ZnO par la méthode sol-gel a été effectuée en faisant varier plusieurs paramètres : la concentration des précurseurs, le temps et la température de gélification.

Les caractérisations structurales et morphologiques ont été obtenues grâce aux spectres de DRX, Spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de DRX indiquent que les poudres obtenues à partir des deux techniques, présentent une structure hexagonale « würtzite », une taille de particules nanométrique. Les mesures de spectroscopie UV-Visible révèlent que toutes les poudres de ZnO étudiées présentent un bord d'absorption dans la région UV et le résultat suggère que l'activité photocatalytique pourrait être bonne sous irradiation par la lumière UV.

Les matériaux produits ont été utilisés dans la dégradation photocatalytique d'un colorant (violet de gentiane (GV)), utilisé comme polluant modèle, à différentes conditions opérationnelles.

Les résultats obtenus indiquent que l'activité photocatalytique est corrélée à la taille des particules des catalyseurs. Le catalyseur préparé par la méthode physique (ZnO-SPVD) présentait une photoactivité supérieure pour dégrader le GV que le catalyseur préparé par la méthode chimique (ZnO-SG). En présence de chacun des ZnO-SPVD ou ZnO-SG, les expériences ont été menées pour étudier les facteurs qui influence sur la dégradation photocatalytique comme la quantité d'adsorption, le pH de la solution de colorant, les accepteurs d'électrons (H_2O_2) et la présence d'espèces inorganiques couramment présentes dans les eaux usées réelles (HCO_3^-). Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant à la surface des deux échantillons (ZnO-SPVD ou ZnO-SG) était un paramètre important contrôlant l'activité photocatalytique. Pour les deux catalyseurs, le taux de dégradation en milieu alcalin était plus élevé que celui en milieu naturel et acide. La présence du H_2O_2 et des HCO_3^- ions ont augmenté l'efficacité de la photodégradation.

Mots clés : ZnO, Nanopoudres, Sol-gel, SPVD, DRX, RAMAN, UV-visible, Photocatalyse, Adsorption, Dégradation Photocatalytique, Colorant.

Elaboration and study of the physical and chemical properties of zinc oxide nanopowders for application in heterogeneous photocatalysis

Abstract:

The objective of this thesis is firstly the study of the controlled growth of ZnO nanostructures by two methods of synthesis, a chemical method which is the Sol-Gel ZnO-SG method and a physical method which is the Sublimation-Condensation ZnO-SPVD; and secondly, the result study aim to compare and correlate the photocatalytic efficiencies with the physicochemical properties of the catalysts synthesized with the aim of defining new efficient catalysts.

The optimization of the preparation conditions for ZnO nanopowders by the sol-gel method was carried out by varying several parameters: the concentration of the precursor, the time and the temperature of the gelation.

Structural and morphological characterizations were obtained using X-ray spectra, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results indicate that the powders obtained from the two techniques have a hexagonal "würtzite" structure, a nanometric particle size. The UV-Visible spectroscopy measurements reveal that all the studied ZnO powders exhibit the absorption edge in the UV region, this result suggests that the photocatalytic activity could be better under irradiation with UV light.

The obtained results indicate that the photocatalytic activity was correlated to the particle sizes of catalysts. The catalyst prepared by the physical method (ZnO-SPVD) exhibits a higher photoactivity to degrade GV dye than the catalyst prepared by the chemical method (ZnO-SG). The experiments were carried out in the presence of each of ZnO-SPVD or ZnO-SG to investigate the factors that influence the photocatalytic degradation of GV, such as the adsorption amount, pH of dye solution, electron acceptors (H_2O_2), and the presence of inorganic species commonly present in real wastewaters (HCO_3^-).

The experimental results showed that the adsorption on the surface of both samples was an important parameter controlling the photocatalytic activity. For both catalysts, the degradation rate in alkaline medium was higher than in natural and acid medium. The presence of the H_2O_2 and HCO_3^- ions increased the effectiveness of the photodegradation.

Key Words: ZnO, Nanopowders, Sol-gel, SPVD, DRX, RAMAN, UV-visible, Photocatalysis, Adsorption, Photocatalytic degradation, Dye.

تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لمساحيق أكسيد الزنك النانوية لتطبيقاتها في التحفيز الضوئي غير المتجانس

ملخص

تهدف هذه الرسالة من جهة الى دراسة التحكم بنمو البنى النانوية لـ ZnO بطريقتين مخبريتين، طريقة كيميائية هي طريقة Sol-Gel وطريقة فيزيائية هي تقنية التسامي - تكثيف (ZnO-SPVD). ومن جهة أخرى، استغلال النتائج المتحصل عليها في مقارنة وربط كفاءة التحفيز الضوئي مع الخواص الفيزيائية والكيميائية للمحفزات التي تم تصنيعها من أجل إيجاد محفزات جديدة فعالة.

من أجل تحسين شروط تحضير المساحيق النانوية ZnO بواسطة طريقة sol-gel تم القيام بتغيير العديد من العوامل والمتمثلة في تركيز المواد الاولية، زمن ودرجة حرارة التبلور.

تم الحصول على الخصائص البنيوية والمورفولوجية باستخدام أطياف الأشعة السينية، التحليل الطيفي رامان والمسح الإلكتروني المجهرى (SEM)، حيث اشارت النتائج إلى أن المساحيق المتحصل عليها من الطريقتين المخبريتين لها بنية "würtzite" سداسي، ذات حجم حبيبي نانومتري. أما نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية فبينت أن جميع مساحيق ZnO التي تمت دراستها لها حافة امتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، وهذه النتيجة تشير إلى أن نشاط التحفيز الضوئي يمكن أن يكون جيدًا تحت الأشعة فوق البنفسجية.

بالنسبة للنتائج المتحصل عليها في نشاط التحفيز الضوئي، بينت ارتباطه بأحجام جزيئات المحفزات، حيث أظهر المحفز المحضر بالطريقة الفيزيائية (ZnO-SPVD) فعالية ضوئية أعلى لتحلل صبغة GV من المحفز المحضر بالطريقة الكيميائية (ZnO-SG).

في ظل وجود كل من ZnO-SPVD أو ZnO-SG، أجريت تجارب لاستقصاء العوامل التي تؤثر على التحلل الضوئي، مثل كمية الامتزاز، درجة الحمضية في محلول الصبغة، مستقبلات الإلكترون (H_2O_2)، بالإضافة الى عامل تواجد الأنواع غير العضوية التي تحويها عادة مياه الصرف الصحي (HCO_3^-)، والتي أظهرت نتائجها أن الامتزاز على سطح العينتين يعد من العوامل المهمة التي تتحكم في نشاط التحفيز الضوئي، بالإضافة الى أن معدل التحلل في الوسط القلوي كان أعلى منه في الوسطين المعتدل والمحمضي، كما أدى وجود H_2O_2 و HCO_3^- إلى زيادة فعالية التحلل الضوئي.

مفردات مفتاحية: أكسيد الزنك، سول-جل، التسامي- التكثيف، نانوبلوري، انحراف الأشعة السينية، الامتزاز، التحفيز الضوئي، المحفز، صبغة.

Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sublimation–Condensation and Sol-Gel Methods: Evaluation of the Photocatalytic Degradation Activity of Industrial Dye

S. HAROUNI, N. BOUANIMBA* AND N. BOULARES

Laboratoire de Physique-chimie des semiconducteurs (LPCS), Département de Physique,
Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri Constantine, Algeria

(Received February 5, 2019; revised version April 1, 2019; in final form April 9 2019)

ZnO nanostructures were prepared by sublimation–condensation (ZnO-SPVD) technique and sol-gel method (ZnO-SG). The produced materials were used in a photocatalytic degradation of a pollutant (gentian violet) at different operational conditions. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectra techniques (RS). The obtained results indicated that the photocatalytic activity was correlated to the particle sizes of catalysts. The catalyst prepared by the physical method (ZnO-SPVD) exhibited a higher photoactivity to degrade GV dye than the catalyst prepared by the chemical method (ZnO-SG). In the presence of each of ZnO-SPVD or ZnO-SG, the experiments were carried out to investigate the factors that influence the photocatalytic degradation of GV, such as the adsorption amount, pH of dye solution, electron acceptors (H_2O_2), and presence of inorganic species commonly present in real wastewaters (HCO_3^-). The experimental results showed that adsorption on the surface of both samples was an important parameter controlling the photocatalytic activity. For both catalysts, the degradation rate in alkaline medium was higher than that in natural and acidic one. The presence of the H_2O_2 and HCO_3^- ions increased the effectiveness of the photodegradation.

DOI: [10.12693/APhysPolA.136.424](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.424)

PACS/topics: Zn, sol-gel method, sublimation–condensation technique, adsorption, photocatalytic degradation, dye

1. Introduction

Zinc oxide is a very important material in some technological applications. It is commonly found in nature and can also be easily synthesized in the laboratory. It is widely used in catalysis, sensors, ceramics, and optoelectronic devices, due to its excellent optical, piezoelectrical, and magnetic properties [1, 2].

In recent years, the photocatalytic properties of ZnO were also extensively studied [3–6]. Owing to the rapid photoresponse and good photoelectric conversion properties, ZnO exhibits high photocatalytic efficiencies on decomposing organic pollutants in water. Additionally, unlike other semiconductors, ZnO is non-toxic, low cost, and suitable to work using sunlight as energy source, which make it an ideal candidate for practical applications on environmental treatments.

Many methods for the production of ZnO nanostructures have been described in the literature such as chemical or physical vapor deposition (CVD or PVD) [7, 8], sol–gel (SG) [9], hydrothermal [10], and precipitation methods [11], resulting in ZnO nanoparticles with a nanometric size.

In recent years advanced oxidation processes (AOPs) have been developed to meet the increasing need of

an effective wastewater treatment. Heterogeneous photocatalysis, one of the AOPs, is a cost-effective treatment method for the removal of toxic pollutants from wastewater owing to its ability to convert these pollutants into CO_2 , H_2O , and mineral acids [12–14]. Synthetic dyes constitute one of the larger groups of pollutants in wastewater released from textile, leather tanning, paper production, plastics, and other industries. These dyes have a big impact on the environment because of their potential carcinogenic properties [15, 16].

In the photocatalytic process, semiconductor particles are irradiated with light energy equal to or greater than its band gap. It results in the formation of electron-hole pair. Electron (e^-) is present in conduction band, whereas hole (h^+) is present in the valence band. The detailed mechanism of the photocatalytic process has been discussed extensively in the literature [12–14].

In this paper, highly crystalline ZnO nanoparticles were synthesized by sublimation–condensation technique (ZnO-SPVD) and sol-gel method (ZnO-SG), and characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectra techniques (RS).

The study of the efficiency of the two series of zinc oxide samples was carried by the investigation of the photocatalytic activity by performing the decomposition of Gentian violet (GV) dye, a cationic triphenylmethane dye under UV illumination over each of the two synthesized catalysts.

*corresponding author; e-mail: nourbouanimba@gmail.com

The investigated dye (Gentian violet) is extensively used in the textile, paper, and many industries. Gentian violet is hazardous compound and suspected to be toxic and carcinogenic for humans and animals [17, 18]. The efficiency of the GV photocatalytic degradation reaction was studied under different experimental conditions, the influence of several experimental parameters, such as the adsorption of dye onto ZnO surface, the initial dye concentration, the initial pH, the addition of HCO_3^- ion and the addition of hydrogen peroxide, upon the GV degradation rate constant was also investigated.

2. Materials and experimental methods

2.1. Reagents and chemicals

Gentian violet (GV, Biochem chemopharma, C.I: 42.555, molecular formula: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$, molecular weight = $407.979 \text{ g mol}^{-1}$). The structure of GV is presented in Fig. 1. H_2SO_4 (98%, Merck) and NaOH (Carlo Erba) for pH adjustments. NaCl and NaHCO_3 (Prolabo), H_2O_2 (Labosi). All solutions were prepared with deionized ultrapure water from a Milli pure water (Milli-Q purification unit).

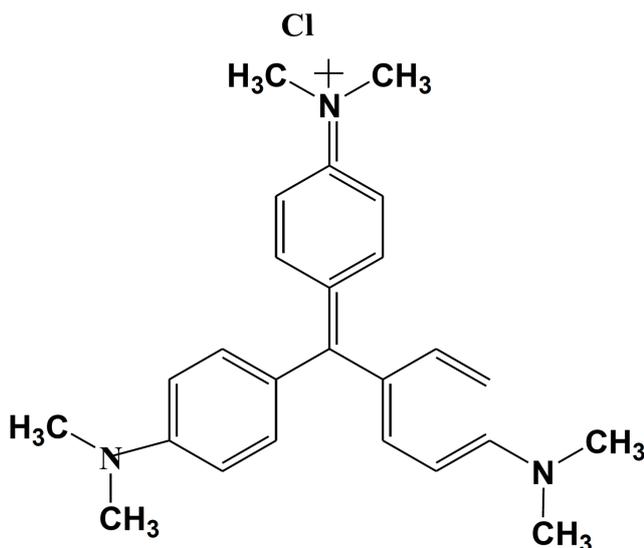


Fig. 1. Molecular structure of Gentian Violet (GV).

Sol-gel method: Nanoparticles of Zinc oxide were prepared by the sol-gel (citrate route) method using zinc acetate, $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (Panreac), as the starting materials. Citric acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Panreac) was used as a complexing agent.

The sublimation–condensation technique: Nanoparticles of Zinc oxide were prepared by the sublimation–condensation under 660 Torr air pressure, in a solar reactor placed at the focus of a parabolic concentrator. The nanopowders were deposited on the spherical surface of a glass balloon [19].

2.2. Characterization of catalysts

2.2.1. X-ray diffractometry (XRD):

To determine the phase composition and to estimate the mean crystallite size, powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded for synthesized samples using PANalytical X'Pert Pro Philips X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation, ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$) and the accelerating voltage and current were 40 kV and 40 mA, respectively.

The XRD spectra of the obtained nanoparticles are shown in Fig. 2. The peaks appearing at 2θ range of 31°C , 34°C , 36°C , 47°C , 56°C , and 63°C correspond respectively to (100), (002), (101), (102), (110), and (103) peaks of hexagonal wurtzite polycrystalline ZnO structure (JCPDS card No. 00-036-1451).

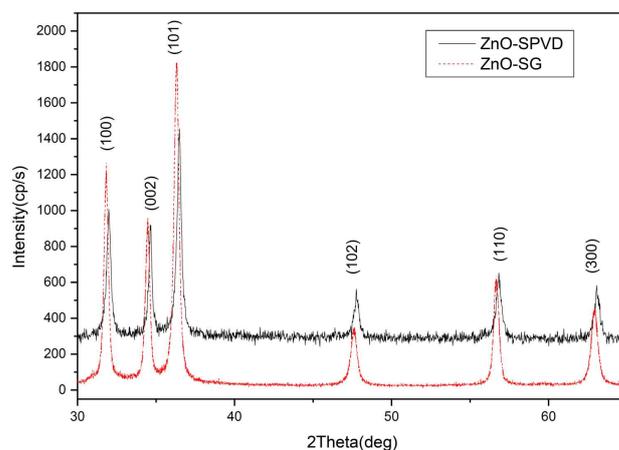


Fig. 2. XRD spectra of ZnO-SPVD and ZnO-SG catalysts.

Crystallite size was obtained by Debye-Scherrer formula given by equation [16,20]:

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where D is the crystallite size (in nm), 0.94 is the particle shape factor which depends on the shape of the particles (the typical value is 0.94), λ is the $\text{CuK}\alpha$ radiations (1.5418 \AA), β is full width at half maximum (FWHM) of the selected diffraction peak at angle 36°C corresponding to (101) plane and θ is the Bragg angle obtained from 2θ value corresponding to maximum intensity peak in XRD pattern. The mean crystallite size obtained using this formula was 36 nm for sol-gel derived particles and 26 nm in case of sublimation–condensation technique. In addition, the specific surface are calculated by the Gauss model was found to be $737.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and $759.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for ZnO-SPVD and ZnO-SG, respectively.

2.2.2. Raman spectra:

The Raman spectrum (RS) for the two catalysts samples was collected with a Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer using 532 nm excitation from a 3B diode laser having 3cm^{-1} resolution

in the spectral region of 3700-45 cm^{-1} . The Raman spectra of ZnO nanoparticles prepared by sol-gel and sublimation-condensation methods are presented in Fig. 3.

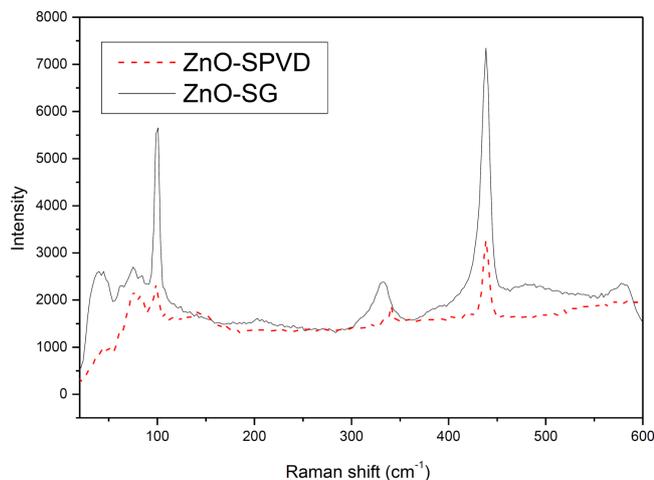


Fig. 3. Raman spectra of ZnO-SPVD and ZnO-SG catalysts.

The Raman spectrum for ZnO-SPVD was found to have peaks at $(98 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(203 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(334 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(438 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, and $(570 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$. As for ZnO-SG, peaks at $(99 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(203 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(334 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(390 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(438 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(483 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(577 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, $(581 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, and $(661 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ were observed. The peak at $(438 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ in both samples was $E_{2(\text{high})}$ corresponding to the presence of crystalline wurtzite phase in ZnO. These results were consistent with the one obtained from XRD. Moreover, $E_{2(\text{high})}$ peak for ZnO-SG was more intense as compared to ZnO-SPVD. Since this mode is characteristic of ZnO Raman spectra and is associated with the motion of oxygen and zinc sublattices in the wurtzite structure of the oxide, as the intensity of this mode increases the degree of crystallinity of ZnO oxide heightens. That signifies less defects and good crystallinity in the ZnO-SG compared to ZnO-SPVD.

The vibration of the zinc sublattice $E_{2(\text{low})}$ is one of the most intense modes which peaked at about 98 cm^{-1} . The other weak peaks for both catalysts at 203 cm^{-1} were due to $2TA$, $2E_{2(\text{low})}$, and at $(334 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ were attributed to difference in frequency of $E_{2(\text{high})}$ and $E_{2(\text{low})}$. This was supposed to be originated from multiple-phonon scattering phenomenon [21].

These modes occur due to structural disorders in the host matrix. The peak at $(581 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ in ZnO-SG was due to A_{1L} mode. The result of Raman analysis provided the information regarding the improved crystallinity (greater crystallites) and structure (less of defects) of ZnO in ZnO-SG comparing with ZnO-SPVD.

2.3. Reactor and procedure

The experiments of the photocatalytic degradation were carried out in a glass reactor using an UV-A lamp (24 W) that emit at a region of wavelength between 320–400 nm and an emission peak at 365 nm. The light intensity of the radiation (60 W m^{-2}) was measured using a UV radiometer (VLX-3W equipped with a sensor CX-365). The experimental runs were carried out by using the following procedure for the dye: firstly 100 mL of the solution of the dye was taken into the reactor and a required amount of catalyst was added. Heterogeneous photodegradation and adsorption experiments were performed at room temperature ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) in a glass cell. The irradiated solutions and suspensions were magnetically stirred during whole experiments. The suspensions of dye and catalyst were stirred in the dark for 60 min before irradiation to establish adsorption/desorption equilibrium. The particles of ZnO were filtered after irradiation by Millipore filters of $0.2 \text{ }\mu\text{m}$.

2.4. Analyses

The amount of dye adsorbed onto the ZnO (mg g^{-1}) was calculated using the following relationship [14]:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_o - C_t)V}{m}, \quad (2)$$

where Q_{ads} is the adsorbed quantity at time t (mg g^{-1}), C_o is the initial dye concentration (mg L^{-1}), C_t is the dye concentration (mg L^{-1}) at the moment t of the process of adsorption, V is the volume of the solution (L), and m is the weight of adsorbent (g).

Degradation extent was calculated using the following equation:

$$\text{DEG removal}[\%] = \left[\frac{C_o - C_t}{C_o} \right] \times 100 \quad (3)$$

where C_o is the initial concentration of dye (mg L^{-1}) and C_t is the instant concentration of dye in the sample at time t (mg L^{-1}).

Pseudo-first-order reaction model has been widely and successfully used for the description of photocatalytic degradation of organic pollutants. The removal rates of dye in UV/ZnO (ZnO-SPVD and ZnO-SG) process is therefore expressed as [14]:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_{\text{app}} \times C_t \Leftrightarrow \ln \left(\frac{C_o}{C_t} \right) = k_{\text{app}} \times t, \quad (4)$$

where C_o is the initial concentration of dye, C_t the concentration of dye at time t and k_{app} (min^{-1}) is the pseudo-first-order photocatalytic removal rate constant.

3. Results and discussion

3.1. Adsorption study

It is likely that adsorption of the dye is an important parameter in determining photocatalytic degradation rate. Adsorption tests in dark were carried out in order to evaluate the equilibrium constants of the adsorption of the dye on the catalyst surface.

The most common model to describe adsorption process is the isotherm of Langmuir. The Langmuir adsorption isotherm is the most commonly used model to describe adsorption process. The linear transformation of Langmuir adsorption isotherm can be described by the following equations:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (5a)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (5b)$$

where C_e is the dye concentration at adsorption equilibrium, Q_e is the amount of dye adsorbed on the ZnO when equilibrium is achieved. Q_{\max} is the theoretical maximum amount of dye adsorbed onto the ZnO surface, and K_L is the adsorption constant.

The linear transformation of Langmuir GV adsorption on the surface of each of ZnO-SG and ZnO-SPVD (Eq. (5)) are given in the Fig. 4. From the data obtained, the Langmuir adsorption equilibrium constants (Q_{\max} and K_L) for both catalysts are given in Table I. Experimental results present a good correlation of the Langmuir model with correlation coefficients R^2 above 0.99 for both catalysts. This indicates unique adsorption sites, uniform monolayer adsorption, and no interaction between the adsorption sites. It appears that the adsorption coverage is small for both catalysts and the ZnO produced by the physical method (ZnO-SPVD) exhibits the higher adsorbed quantity. These results can be explained by the differences between the sizes of the two catalyst particles and surface areas. It has been found that the catalyst that has the smallest size of particles and larger surface area has the greatest adsorption capacity [14].

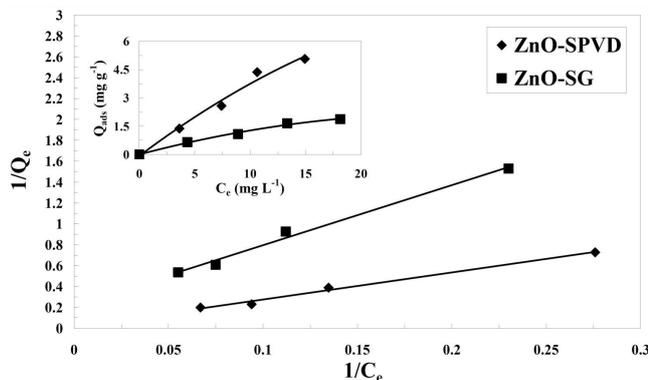


Fig. 4. Langmuir adsorption isotherm of GV on ZnO-SPVD and ZnO-SG: $Q_e = f(C_e)$. In the inset: transformation of Langmuir isotherm: $1/Q_e = f(1/C_e)$ ([Catalyst]=1 [g L⁻¹] and pH (5.7 ± 0.2)).

The adsorption isotherm $Q_e = f(C_e)$ for both catalysts are shown in the inset of Fig. 4. The evolution of Q_e as function of C_e for each of ZnO-SG and ZnO-SPVD catalysts, indicates that the Langmuir model is applicable for L-shape type [22]. L-shape type of

the isotherm means that there is no strong competition between the solvent and the adsorbate to occupy the adsorbent surface sites.

TABLE I

Langmuir adsorption equilibrium constants of GV on each of ZnO-SPVD and ZnO-SG.

	Q_{\max} [mg g ⁻¹]	K_L [L mg ⁻¹]	R^2
ZnO-SPVD	71.43	0.0053	0.9914
ZnO-SG	4.58	0.0380	0.9905

3.2. Comparison of photocatalytic activity of ZnO-SPVD and ZnO-SG

In this study, the comparison between the activities of ZnO produced by SPVD and SG methods on the GV adsorption and photocatalytic degradation have been investigated at an amount of 1 g L⁻¹ of catalyst and a concentration of 10 mg L⁻¹ of GV at the natural solution pH of dye (pH 5.7 ± 0.2). The results of GV adsorption on the catalyst surface and GV degradation are shown in Fig. 5. As can be seen, the photodegradation reaction showed a significant degradation of GV for both catalysts. The degradation of GV reached 994% and 708% in 2 h during the photodegradation process for each of ZnO-SPVD and ZnO-SG, respectively.

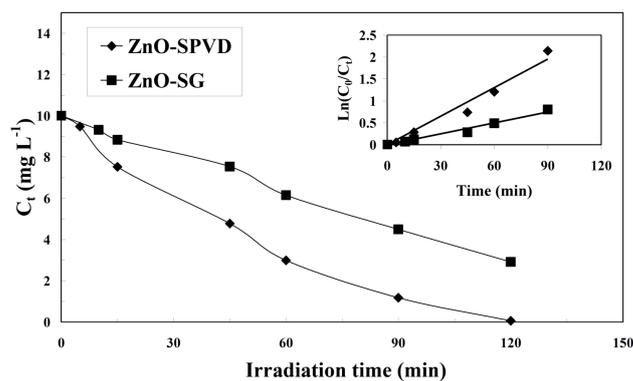


Fig. 5. Kinetics of GV disappearance by photocatalysis process with irradiation time in the presence of each of ZnO-SPVD and ZnO-SG. In the inset: Evaluation of pseudo-first order reaction kinetics ($[GV]=10$ [mg L⁻¹], $[Catalyst]=1$ [g L⁻¹] and pH (5.7 ± 0.2)).

Inset in the Fig. 5 shows that there is a good linear relationship between $\ln([GV]_0/[GV]_t)$ and irradiation time, which indicates that the GV degradation reaction follows the pseudo-first order kinetics with both catalysts. The values of rate constant of reaction were found to be $2.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.991$) and $8.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.992$) for ZnO-SPVD and ZnO-SG, respectively. It is shown that the rate constant of GV degradation in the presence of ZnO-SPVD is over 2.6 times higher than in the presence of ZnO-SG, indicating that the catalyst production method greatly affects its photocatalytic

efficiency. Also, the increase in the ZnO-SPVD efficiency can be attributed to its larger surface area compared to ZnO-SG; a large specific surface area and small crystal size will provide more active sites on the catalyst surface accelerating the production of $\bullet\text{OH}$ radicals that subsequently attack the dye molecules during the photocatalytic system.

3.3. Effect of initial dye concentration

The effect of initial dye concentration in water on the photocatalytic process has also been examined. The characteristic dyes concentrations in wastewater from textile industry are in the range from 5 to 30 mg L^{-1} [23]. Therefore, the reactions of the dye decomposition were carried out in this concentration range. The effect of various initial dyes concentrations on the GV photocatalytic decolorization has been investigated from 5 to 20 mg L^{-1} . The results are shown in Fig. 6.

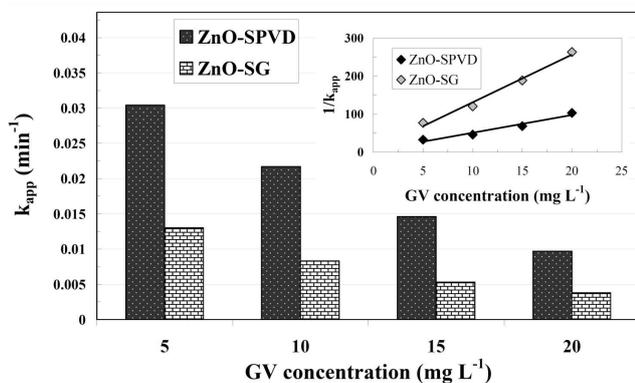


Fig. 6. Effect of initial GV concentration on the photocatalytic degradation. In the insert: transformation of Langmuir–Hinshelwood kinetic: $1/k_{\text{app}} = f(C_e)$ ($[\text{Catalyst}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} (5.7 \pm 0.2)$).

As seen in Fig. 6, degradation rate is inversely affected by the dye concentration. This negative effect can be explained by the fact that the increase in dye concentration also decreases the path length of photon entering into the dye solution. However, at high dye concentration a significant amount of UV-light may be absorbed by the dye molecules rather than the catalyst and this may also reduce the catalytic efficiency [24]. The decrease of apparent rate constant for high dyes concentrations can be also attributed to the decrease of active sites due to competition of photoproducts with substrate for the adsorption on the active sites of the ZnO surface [25] and the increase of degrading molecules towards the number of reactive species photogenerated ($\bullet\text{OH}$, h^+).

The adsorption and photocatalytic degradation of model pollutants can be well described by the Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetic model:

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{L-H} C_e}{1 + K_{L-H} C_e} \quad (6)$$

where r_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) is the initial rate of disappearance of the dye and C_e (mg L^{-1}) represent the amount of dye adsorbed onto the catalyst surface at equilibrium in the dark. K_{L-H} represents the equilibrium constant for adsorption of the dye onto ZnO and k_r reflects the limiting rate constant of reaction at maximum coverage under the given experimental conditions. This equation can be used when data demonstrate linearity plotted as follows:

$$\frac{1}{k_{\text{app}}} = \frac{1}{k_r K_{L-H}} + \frac{C_e}{k_r} \quad (7)$$

The applicability of L–H equation for the dye photodegradation has been confirmed by the linear plot obtained by plotting the $(1/k_{\text{app}})$ against the (C_e) as shown in the inset in Fig. 6. The values of Langmuir–Hinshelwood equation constants of GV are listed in Table II. The adsorption equilibrium constant (K_{L-H}) obtained from this linearization is different to the constant obtained from the adsorption isotherm (K_L) and indicates that adsorption of the dye on the surface of ZnO particles plays a role in the photocatalytic reaction. The value of the adsorption constant K_{L-H} for photocatalytic degradation was about 200 times and 59 times higher than the adsorption constant K_L in the dark for ZnO-SPVD and ZnO-SG, respectively. There have been several studies reporting that K_{L-H} could be substantially larger than K_L [26, 27]. Various explanations have been suggested: (i) the improvement of the adsorption constant may be ascribed to the additional photoadsorption or the fast photocatalytic reaction under UV irradiation [28, 29]; (ii) UV-illumination would change electronic properties of the ZnO surface and thus the adsorptive sites [26, 30].

TABLE II

Langmuir–Hinshelwood constants of each of ZnO-SPVD and ZnO-SG

	K_r [$\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$]	K_{L-H} [L mg^{-1}]	R^2
ZnO-SPVD	0.215	1.06	0.960
ZnO-SG	0.445	2.25	0.987

3.4. Effect of pH

The most important parameter that influences the photocatalytic degradation of dyes is solution pH. Figure 7 presents the variation of the rate constant and the quantity of adsorbed GV as a function of solution pH for ZnO-SPVD and ZnO-SG catalysts.

The results show that photocatalytic degradation of the GV dye is strongly dependent on the pH of the solution. It was observed that the rate constant of GV degradation reaction increases with the increase of the solution pH for both catalysts.

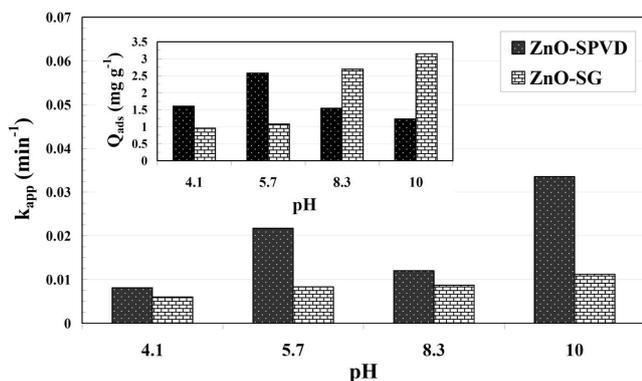


Fig. 7. Effect of pH on photocatalytic degradation of GV. In the inset: Effect of pH on the amounts of GV adsorbed on ZnO surface ($[GV]=10$ [mg L⁻¹] and $[Catalyst]=1$ [g L⁻¹]).

The photocatalytic removal of GV was observed to be fastest in alkaline pH for both catalysts and the ZnO-SPVD catalyst presents a higher degradation of GV at alkaline medium (pH 10) than the ZnO-SG catalyst. Since the GV adsorption is high at alkaline pH (inset in Fig. 7), the GV degradation is also efficient at these conditions. This reveals that the dye adsorption on catalyst surface plays a vital role in the dye degradation mechanism.

In addition, when the pH is slightly alkaline the rate constant of GV degradation increases due to availability of OH⁻ ions in a concentration which is required for increasing the rate of reaction. These OH⁻ ions generate •OH radicals which are effective in oxidizing species and responsible for the dye photocatalytic degradation.

3.5. Effect of H₂O₂ addition

The influence of H₂O₂ addition on the GV photocatalytic degradation reaction in the presence of ZnO-SPVD and ZnO-SG was investigated at an H₂O₂ concentration of 10⁻² mol L⁻¹, and the results are shown in Fig. 8 for both catalysts. The amount of dye adsorbed on the catalyst surface in the absence or presence of H₂O₂ for both catalysts are shown in the inset in Fig. 8. The degradation rate increased with H₂O₂ addition for both catalysts with a ratio of 2.4 times and 6.5 times for ZnO-SPVD and ZnO-SG, respectively. It has been observed that the degradation of GV proceeds slightly faster in the presence of ZnO-SG as compared to ZnO-SPVD.

On the other hand, the adsorbed quantity of GV decreases after the addition of H₂O₂ for the two catalysts. In fact, the hydrogen peroxide molecules can compete with GV molecules on adsorption on the surface of the catalyst resulting in a decrease of GV adsorbed quantity on the surface of catalyst.

These results indicate that structural properties of the catalyst (average crystalline size and surface area) play an important role in the photocatalytic activity of the ZnO samples.

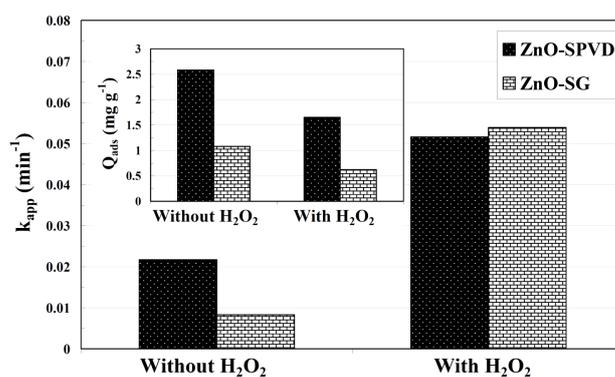


Fig. 8. Effect of H₂O₂ addition on the photocatalytic degradation of GV. In the inset: Effect of H₂O₂ addition on the amounts of GV adsorbed on ZnO surface ($[GV]=10$ [mg L⁻¹], $[Catalyst]=1$ [g L⁻¹] and pH (5.7 ± 0.2)).

The enhancement of the dye degradation by the addition of H₂O₂ is due to the increase in the hydroxyl radical concentrations since it inhibits the $e^- \leftrightarrow h^+$ recombination [14], according to equations:



3.6. Effect of HCO₃⁻ addition

The influence of NaHCO₃ (10⁻² mol L⁻¹) at pH 8.3 (HCO₃⁻ are the predominant species as pK_a (HCO₃⁻/CO₃²⁻ = 10.2)) added to the GV degradation reaction has been studied, and the results are shown in Fig. 9. For both catalysts, the GV degradation rate constant gradually increased with addition of increasing HCO₃⁻ ions in the solution of GV with a ratio of 2.4 times and 1.6 times for ZnO-SPVD and ZnO-SG, respectively. It was observed that the degradation of GV proceed much more rapidly in the presence of ZnO-SPVD as compared to ZnO-SG. For adsorption results (inset in Fig. 9), the inhibition of the amount of adsorption of GV on the ZnO catalysts surface can be attributed to a competitive adsorption on the ZnO surface between these HCO₃⁻ anions and the dye molecules.

The enhancement of GV degradation by addition of HCO₃⁻ ions can be attributed on the fact that after the addition of HCO₃⁻ ions the pH of solution increases to alkaline medium, pH of solution will be around 8.3. Thus, since GV is a cationic dye, it is positively charged in an alkaline medium, whereas, the ZnO surface will be negatively charged which leads to an electrostatic attraction between dye molecules and ZnO surface and adsorption could occur, and consequently, the GV degradation rate constant increases [31].

In addition, another reason can explain these results is that after the addition of HCO₃⁻ ions, CO₃^{•-} radicals has been formed in the solution, since carbonate radicals can

attack the dye molecules and enhance the photocatalytic reaction, however, the $\text{CO}_3^{\bullet-}$ radicals are less reactive than $\bullet\text{OH}$ radicals [16].

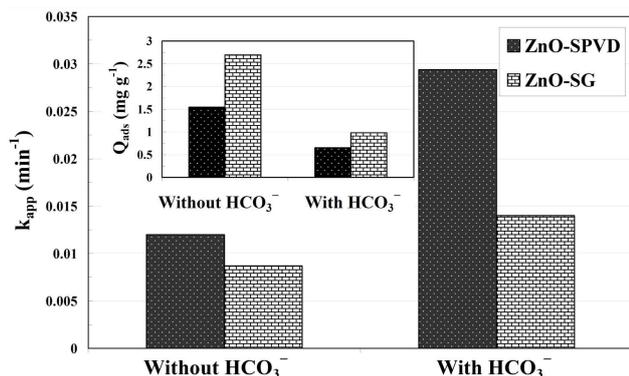


Fig. 9. Effect of HCO_3^- addition on the photocatalytic degradation of GV. In the inset: Effect of HCO_3^- addition on the amounts of GV adsorbed on ZnO surface ($[\text{GV}] = 10 \text{ [mg L}^{-1}]$, $[\text{Catalyst}] = 1 \text{ [g L}^{-1}]$ and pH 8.3).

4. Conclusion

The zinc oxide nano-structure was successfully synthesized by using sublimation-condensation technique (SPVD) and sol-gel method (SG) in nano-size range about 26 nm and 36 nm, respectively.

ZnO prepared using SPVD method was more efficient in the photocatalytic degradation of Gentian violet under UV radiation than the material prepared using SG method. These results indicate that the physical characteristics of the catalyst (particles size and specific surface area) play a vital role in the efficiency of the ZnO-based catalysts.

In an attempt to reach higher degradation efficiency of the GV dye solution, the effect of different operational parameters was studied. For both catalysts, the experimental results showed that the degradation rate increases with the decrease of the dye concentration; the degradation rate at alkaline medium was higher than that at natural and acidic one and the presence of H_2O_2 and HCO_3^- ions increased the effectiveness of the photodegradation. In the different conditions studied, a better photocatalytic activity of ZnO prepared by SPVD method (physical method) was observed compared to ZnO prepared by sol-gel method (chemical method). It was also observed by adsorption studies that the adsorption of dye is a prerequisite for the degradation process and there is a correlation between adsorption and photocatalytic degradation at different operator conditions.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria.

References

- [1] H.B. Zeng, W.P. Cai, P.S. Liu, X.X. Xu, H.J. Zhou, C. Klingshirn, H. Kalt, *Acs Nano* **2**, 1661 (2008).
- [2] H. Zhang, J.B. Wu, C.X. Zhai, N. Du, X.Y. Ma, D. Yang, *Nanotechnol.* **18**, 455604 (2007).
- [3] S. Bhatia, N.Verma, *Mater. Res. Bull.* **95**, 468 (2017).
- [4] B.O. Chin, Y.N. Law, M.A. Wahab, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **81**, 536 (2018).
- [5] D. Rajamanickam, M. Shanthi, *Arab. J. Chem.* **9**, S1858 (2016).
- [6] J.R. Torres-Hernández, E. Ramírez-Morales, L. Rojas-Blanco, J. Pantoja Enriquez, G. Oskam, F. Paraguay-Delgado, B. Escobar-Morales, M. Acosta-Alejandro, L.L.Díaz-Flores, G. Pérez-Hernández, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **37**, 87 (2015).
- [7] G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel, *Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications*, Series E: Applied Science, KluwerAcademic Publishers, Dordrecht 1994, p. 260.
- [8] N. Lemée, C. Duboudieu, G. Delabouglise, J.P. Sénateur, F. Laroudie, *J. Cryst. Growth* **235**, 347 (2002).
- [9] K.P. Surendran, A. Wu, P.M. Vilarinho, V.M. Ferreira, *Chem. Mater.* **20**, 4260 (2008).
- [10] F. Maxim, P. Ferreira, P.M. Vilarinho, I. Reaney, *Cryst. Growth Design* **8**, 3309 (2008).
- [11] K.V. Saravanan, M.G. Krishna, K.C.J. Raju, A.K. Bhatnagar, *J. Mater. Sci.* **42**, 1149 (2007).
- [12] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazar. Mater.* **98**, 33 (2003).
- [13] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Cornwall (UK) 2004.
- [14] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, *Desalination* **275**, 224 (2011).
- [15] H.S. Rai, M.S. Bhattacharya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee., *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **35**, 219 (2005).
- [16] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 20170014 (2017).
- [17] Y. Liu, J. Lin, M. Chen, L. Song, *Food and Chem. Toxicol.* **58**, 264 (2013).
- [18] H. Benhebal, M. Chaib, M. Crine, A. Léonard, S. Lambert, *Chiang Mai J. Sci.* **42**, 585 (2016).
- [19] A. Rouanet, H. Solmon, G. Pichelin, C. Roucau, F. Sibieude, C. Monty, *Nanostruct. Mater.* **6**, 283 (1995).
- [20] T.L. Thompson, J.T. Yates. S, *Chem. Rev.* **106**, 4428 (2006).
- [21] D. Das, P. Mondal, *RSC Adv.* **4**, 35735 (2014).
- [22] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 766 (1974).
- [23] M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, *J. Catal* **201**, 46 (2001).
- [24] A. Mills, R.H Davis, D. Worsley, *Chem Soc Rev* **22**, 417 (1993).

- [25] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Application*, Wiley Interscience, New York 1989.
- [26] E. Vulliet, J.M. Chevelon, C. Guillard, J.M. Hermann, *Photochem. Photobiol* **159**, 71 (2003).
- [27] J. Cunningham, G. Al-Sayyed, S. Srijaranai, *Adsorption of Model Pollutants onto TiO₂ Particles in Relation to Photoremediation of Contaminated Water* in: *Aquatic and Surface Photochemistry*, Ch. 22, Eds. G. Helz, R.D. Zepp, D. Crosby, Lewis Pubs, CRC Press, Boca Raton (FL) 1994, p. 317.
- [28] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *Colloid. Interf. Sci.* **286**, 621 (2005).
- [29] Y. Meng, X. Huang, Y. Wu, X. Wang, Y. Qian, *Environ. Pollut* **117**, 307 (2002).
- [30] M. Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, J.M. Chovelon, *Appl. Catal. B: Environ* **77**, 1 (2007).
- [31] N. Laid, N. Bouanimba, R. Zouaghi, T. Sehili, *Desalin. Water Treat.* **57**, 1935 (2016).