

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE PHYSIQUE**

Mémoire de Master

Thème

Effet du dopage par le manganèse (Mn) sur les propriétés photocatalytiques de monoxyde de zinc (ZnO)

Présenté par : **HAMOUCHE Fatima**

Soutenu publiquement, le 17 /07/2023 devant le Jury composé de :

REKEB Leyla

SAIDI Malika

AZIRI Sabrina

BOZETINE Hakima

MCB

MCB

MCB

MCA

UMMTO

UMMTO

UMMTO

UMMTO

Présidente

Examinatrice

Encadrante

Co-encadrante

Session 2022 / 2023

Remerciements

*Je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers **Madame Sabrina AZIRI**, maître de conférences classe B à l'université de Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour son encadrement exceptionnel, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité tout au long de la préparation de ce travail. Sa compétence et son dévouement ont grandement contribué à son amélioration.*

*J'adresse mes remerciements à **Madame Hakima BOZETINE**, maître de conférences classe A à l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour son aide et ses conseils autant que Co-encadrante de ce travail.*

*J'exprime également mes remerciements aux membres du jury, **Madame Leyla REKEB** et **Madame Malika SAIDI**, Maîtres de Conférences classe B à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de juger ce travail.*

En fin à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire soit sincèrement remerciée.

Dédicaces

Par la présente, je tiens à exprimer ma gratitude sincère en consacrant humblement ce travail à ma précieuse aînée qui n'a cessé de m'encourager sans relâche et de me soutenir tout au long de mon parcours académique. Je prie afin que dieu veille sur elle, lui offrant ainsi une existence emplie de bonheur et d'opportunités favorables.

Fatima

Introduction générale..... 1**Chapitre I : Partie bibliographique**

I.1 La photocatalyse	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Types de la photocatalyse	3
I.2.2.1 La photocatalyse homogène	3
I.2.2.2 La photocatalyse hétérogène	3
I.1.3 Choix du photocatalyseur.....	4
I.1.4 Application de la photocatalyse	5
I.2 Principes fondamentaux du ZnO	6
I.2.1 Structures cristallines	6
I.2.2 Propriétés électroniques	7
I.3-ZnO comme photocatalyseur.....	8
I.3.1 Contexte historique	8
I.3.2 Principe de la photocatalyse hétérogène	9
I.3.3 Stratégie de modification pour l'activité de ZnO sous la lumière visible.....	10
I.4 Les colorants	11
I.4.1 Généralités sur les colorants.....	11
I.4.2 Classification des colorants.....	12
I.4.3 Bleu de méthylène.....	13
I.4.3.1 Propriétés physiques et chimiques de bleu de méthylène	14
I.4.3.2 Utilisations et applications de bleu de méthylène	15
I.4.3.3 Toxicité de bleu de méthylène.....	15

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Mode opératoire de synthèse de ZnO	17
II.1.1 Synthèse de ZnO pur.....	17
II.1.2 Synthèse de ZnO dopé par le manganèse	18
II.2 Méthodes de caractérisation de catalyseurs.....	18
II.2.1 Spectroscopie infrarouge	18
II.2.2 Spectroscopie UV- visible	19
II.2.3 Microscopie électronique à balayage.....	20
II.3 Expériences de photodégradation de bleu de méthylène (BM).....	20

II.3.1 Préparation d'une solution de bleu de méthylène.....	20
II.3.2 Tests photocatalytiques.....	21
II.3.3 Cinétique de la dégradation	22
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1 Caractérisation des quatre catalyseurs.....	23
III.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	23
III.1.2 Caractérisation par UV- visible	24
III.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	25
III.2 Résultats des tests photocatalytiques.....	26
III.2.1 Photodégradation de bleu de méthylène par le rayonnement UV	26
III.2.2 Photodégradation de bleu de méthylène par rayonnement solaire	29
III.3 Effet de quelques paramètres sur la photodégradation de BM par ZnO 1% sous irradiation solaire	31
III.3.1 Effet du pH sur la photodégradation de BM par ZnO 1%.....	32
III.3.2 Effet de la concentration sur la photodégradation de BM par ZnO 1%	32
III.3.3 Mécanisme de la photodégradation de BM par ZnO 1%	33
III.3.4 Stabilité de nanoparticules de ZnO 1%	35
III.4 Cinétique de la photodégradation de BM sous rayonnement UV et solaire	36
Conclusion générale	38
Références bibliographiques	39

Figure I.1 : Energie de gap, positions des bords de bande par rapport au niveau du vide et électrode normale à hydrogène (ENH, à pH=0) pour des oxydes métalliques courants.....	5
Figure I.2 : Les trois géométrie de ZnO (Rocksalt (A), blende zinc (b), wurtzite (C))	6
Figure I.3 : Structure wurtzite de ZnO montrent la coordination tétraédrique de ZnO et O	7
Figure I.4 : Structure de bande du ZnO wurtzite obtenues à partir de calculs de la théorie de la densité fonctionnelle.....	8
Figure I.5 : Illustration schématique de la formation de porteurs de charge (e^- , h^+) et de la dégradation photocatalytique des polluants sur la surface de ZnO	9
Figure I.6 : Représentation schématique des niveaux d'énergie du ZnO dopé : (a) niveau accepteur et (b) niveau donneur avec le dopage métallique.....	11
Figure I.7 : Classification des colorants.....	12
Figure I.8 : Modèle et structure de la molécule de colorant BM	13
Figure I.9 : Différentes structures de résonance de BM	13
Figure I.10 : Formes oxydées et réduites de la BM	14
Figure II.1 : Montage utilisé pour la synthèse de ZnO pur et dopé	17
Figure II.2 : Photographes des quatre catalyseurs synthétisés.....	18
Figure II.3 : Spectres UV- visible d'une solution de BM (C=10mg/L).....	21
Figure II.4 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour la dégradation de BM.....	22
Figure III.1 : Spectres infrarouge de la poudre des quatre catalyseurs	23
Figure III.2 : Spectres d'absorption UV- visible des quatre catalyseurs	24
Figure III.3 : Estimation de l'énergie de gap des quatre catalyseurs à l'aide de l'équation de Tauc.....	25
Figure III.4 : Analyse par microscopie électronique à balayage des quatre catalyseurs	26
Figure III.5 : Dégradation de BM seul sous rayonnement UV.....	27
Figure III.6 : Evolution des spectres d'absorption UV- visible du colorant BM en fonction du temps d'irradiation UV.....	28
Figure III.7 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation UV en absence et en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5%.....	29
Figure III.8 : Dégradation de BM seul sous rayonnement solaire.....	29
Figure III.9 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du colorant BM en fonction du temps d'irradiation solaire.....	30
Figure III.10 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation solaire en absence et en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5%.....	31

Figure III.11 : Effet du pH sur la photodégradation de BM par ZnO 1% sous rayonnement solaire 32

Figure III.12 : Effet de la concentration sur la photodégradation de BM par ZnO 1% sous rayonnement solaire 33

Figure III.13 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation solaire par ZnO 1% en présence des accepteurs des radicaux hydroxyle et peroxydes, lacune électronique et les électrons photogénérés 34

Figure III.14 : Stabilité des nanoparticules de ZnO 1% 35

Figure III.15 : Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction de dégradation de BM en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% sous irradiation UV (a) et solaire (b) 36

Tableau II.1 : Masses de nitrate de zinc et chlorure de manganèse utilisées au cours de la synthèse de ZnO dopé à différents pourcentages 18

Tableau III.1 : énergies de gap des quatre catalyseurs 25

Tableau III.2 : Pourcentages de dégradation de BM en présence des différents accepteurs.. 34

Tableau III.3 : Constantes de vitesse de dégradation de BM en présence des différents photocatalyseurs sous irradiation UV et solaire 37

Symboles

C : concentration finale du colorant (mg.L^{-1}).

C_0 : concentration initiale du colorant (mg.L^{-1})

E_g : Énergie du gap (eV)

h : constante de Plank

k_{app} : la constante apparente de dégradation (min^{-1})

R : rendement de photodégradation de l'orange G (%)

R^2 : Coefficient de détermination

T : Température ($^{\circ}\text{C}$)

t : Temps (min)

V : la vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

α : coefficient d'absorption donné par la loi de Beer Lambert

λ_{max} : la longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

ν : fréquence de la radiation

Abréviations

A : Absorbance

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer Emmet Teller

BM : Bleu de Méthylène

BV : Bande de Valence

IR : Infra Rouge

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Mn : Manganèse

T : Transmittance

UV- Vis : Ultraviolet- Visible

ZnO 1% : Oxyde de zinc dopé avec 1% de manganèse

ZnO 3% : Oxyde de zinc dopé avec 3% de manganèse

ZnO 5% : Oxyde de zinc dopé avec 5% de manganèse

ZnO pur : Oxyde de zinc pur

INTRODUCTION GENERALE

Les polluants organiques persistent longtemps dans l'environnement, leur bioaccumulation et leur omniprésence les rendent hautement toxiques pour la vie aquatique, y compris les humains, les plantes et les animaux [Boukhessaim et al., 2022]. Le colorant bleu de méthylène est l'un des polluants organiques persistants rejetés par les industries textiles dans les sources d'eau et l'environnement. C'est un colorant cationique utilisé comme teinture dans l'industrie textile, il libère des amines aromatiques et il est potentiellement cancérigène [Moorthy et al., 2021].

Diverses méthodes d'élimination capables de dégrader/éliminer efficacement ces contaminants nocifs du milieu aqueux ont été étudiées pour faire face à ce défi environnemental. Ces stratégies d'élimination comprennent l'adsorption, la réduction chimique, la filtration membranaire, la coagulation/floculation, la photo-oxydation, l'élimination par échange d'ions, l'ozonation catalytique et les traitements biologiques (aérobies/anaérobies). Cependant, ces technologies ne permettent pas la dégradation complète des polluants organiques. C'est la raison pour laquelle la photocatalyse est la technique la plus efficace puisqu'elle permet une minéralisation complète des polluants organiques. La photocatalyse implique la dégradation ou la décomposition de différents polluants organiques, de divers colorants, virus et champignons nocifs à l'aide de la lumière ultraviolette ou visible du spectre solaire [Muthukumar et al., 2020].

La photocatalyse a été découverte en 1972 lors de la crise pétrolière de 1973 et de la crise énergétique de 1979 pour la production de carburants à base d'hydrogène par séparation de l'eau [Boyjoo et al., 2017]. Depuis lors, de nombreux chercheurs ont rapporté l'utilisation de matériaux semi-conducteurs (TiO_2 , SrTiO_3 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , etc.) comme photocatalyseurs [Mills & Lee, 2002 ; Lee & Mills, 2004 ; Tayade et al., 2007]. Parmi les divers matériaux semi-conducteurs, ZnO est généralement considéré comme un bon photocatalyseur pour la dégradation des colorants organiques en raison de sa nature non toxique et de sa grande photosensibilité [Karunakaran et al., 2010]. Mais les principaux inconvénients du ZnO en tant que photocatalyseur sont son taux élevé de recombinaison électron-trou, qui réduit l'efficacité de la dégradation [Nirmala et al., 2010], sa faible sensibilité à l'irradiation de la lumière visible et l'agrégation des nanoparticules [Danish et al., 2021].

La lumière UV ne couvre que $\sim 5\%$ du spectre solaire, ce qui est très faible par rapport à la lumière visible, qui couvre $\sim 45\%$ du spectre solaire et la production d'UV n'est pas rentable [Islam et al., 2021]. Pour surmonter ce problème, de nombreux chercheurs ont montré que le dopage du ZnO permettait d'améliorer son activité photocatalytique. Le dopage du ZnO avec des métaux de transition tels que Mn, Ni, Fe, Co, Sb et Cr introduit un nouveau niveau d'énergie dans lequel les électrons sont piégés, ce qui inhibe la recombinaison électron-trou pendant

l'irradiation [Chanu et al., 2019]. Le dopage métallique permet aussi d'incorporer des ions métalliques dans les nanoparticules des oxydes métalliques, par conséquent un nouveau niveau d'impureté est introduit, et un matériau à bande interdite étroite est obtenu, ce qui améliore leur activité photocatalytique sous irradiation de la lumière visible [Geldasa et al., 2023]. Par ailleurs, il a été constaté que les nanoparticules de ZnO dopées aux métaux présentaient des capacités de dégradation photocatalytique des colorants supérieures à celles des nanoparticules de ZnO pures [Khalid et al., 2022].

Le manganèse est le deuxième matériau intéressant après le fer pour modifier les propriétés optiques et améliorer l'activité photocatalytique des nanostructures de ZnO [Samadi et al., 2016]. Le rayon de Mn^{2+} (0.066 nm) est proche de celui de Zn^{2+} (0.074 nm) avec la même charge cationique, il peut donc facilement remplacer Zn^{2+} dans le réseau de ZnO sans modifications cristallines significatives. L'un des effets importants du dopage au Mn est lié à l'augmentation de la concentration des défauts, en particulier les lacunes d'oxygène. Ces défauts agissent comme des pièges des porteurs de charge pour séparer les paires électron/trou photo-induites et augmenter leur durée de vie. Des études ont montré que le ZnO dopé au manganèse est considéré comme un matériau prometteur pour la dégradation photocatalytique des colorants.

L'objectif de cette étude est d'étudier la dégradation photocatalytique des solutions synthétiques de colorant bleu de méthylène en utilisant ZnO pur et dopé au manganèse (Mn) à différents pourcentages comme photocatalyseurs sous l'irradiation de la lumière UV et solaire. Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la photocatalyse, l'oxyde de zinc, le dopage par les métaux de transition et les généralités sur colorants.

Le deuxième chapitre décrit la méthode de synthèse des quatre catalyseurs utilisés, les expériences de photodégradation et les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre représente tous les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Ce travail se termine par une conclusion générale dans laquelle sont rapportés les principaux résultats obtenus.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 La photocatalyse

I.1.1 Définition

La photocatalyse est le processus dans lequel des rayonnements lumineux sont utilisés pour accélérer des réactions catalytiques. Elle repose souvent sur l'utilisation des matériaux semi-conducteurs qui absorbent la lumière et génèrent des paires d'électrons et de trous. Le photocatalyseur lui-même ne sera pas détruit mais augmentera considérablement la vitesse de la réaction [Rodriguez, 2013].

I.1.2 Types de la photocatalyse

I.1.2.1 La photocatalyse homogène

Ce type de photocatalyse se produit lorsque le catalyseur est dissout dans la solution et la réaction se produit à l'interface de la solution en présence de la lumière, généralement de la lumière visible ou de l'ultraviolet [Chebli, 2018].

On distingue deux procédés qui sont basés essentiellement sur la photolyse de produits oxydants qui sont la photolyse d'ozone (UV/O₃) et la photolyse de peroxyde (UV/H₂O₂), ces derniers nécessitent des coûts énergétiques élevés si les contaminants absorbent fortement les rayonnements ultraviolets. Les réactions photochimiques homogènes peuvent être difficile à contrôler car elles peuvent être sensible à de nombreux facteurs externes tels que la composition de la lumière, la température et le pH, cela peut entraîner des rendements de réaction faibles ou imprévisibles [Zaviska, 2009].

I.1.2.2 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation ou l'activation d'un catalyseur qui est photo excité en formant des sites électro-donneur ou électro-accepteur d'électrons.

Les matériaux semi-conducteurs sont de loin la forme la plus courante de photocatalyseurs, car ils peuvent être photoexcités par des photons d'une énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite afin de produire des porteurs de charge pour les réactions d'oxydoréduction en surface.

Le processus global de la photocatalyse hétérogène se déroule en cinq étapes [Lv et al., 2022] qui sont :

1. Migration diffusionnelle des polluants d'une phase fluide (air ou eau) vers la région interfaciale catalyseur-fluide ;
2. Adsorption des polluants à la surface du catalyseur ;
3. Activation du photocatalyseur et réaction de surface ;

4. Désorption des produits de la surface du photocatalyseur
5. Migration diffusionnelle des produits de l'interface vers la phase fluide.

Pour que la réaction photocatalytique puisse se faire, il faut réunir les conditions suivantes :

- Présence d'un photocatalyseur capable d'absorber la lumière et de transférer l'énergie [Chen et al., 2007] ;
- Les polluants de nature solide, liquide ou gazeux doivent être en contact avec la surface du catalyseur pour les dégrader [Hoffman et al., 1995] ;
- Les rayonnements lumineux doivent être de nature à pouvoir activer le photocatalyseur [Linsebigler et al., 1995].

I.1.3 Choix du photocatalyseur

Un photocatalyseur est un matériau qui absorbe de la lumière afin d'augmenter le niveau d'énergie et donne cette énergie à une substance réactive pour provoquer une réaction chimique, la photocatalyse. Il est défini aussi comme un matériau qui décompose des substances nocives sous rayonnement visible ou ultra-violet [Sarantopoulos, 2007]. Les photocatalyseurs couramment utilisés sont des oxydes métalliques comme TiO_2 , ZnO , WO_3 , Cds , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 et FeO_3 [Tanaka et al., 1999].

Le choix du photocatalyseur dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du polluant à traiter, la source de la lumière disponible, la stabilité et la reproductibilité. Des études comparatives ont été menées pour évaluer l'efficacité de différents photocatalyseurs dans des applications de dégradation des polluants [Rodriguez, 2013].

La largeur de la bande interdite permet de définir la longueur d'onde minimale nécessaire au déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, le pouvoir oxydant et /ou réducteur d'un semi-conducteur peut être défini selon sa position dans l'échelle de potentiel redox. La figure I.1 illustre les potentiels et largeurs de bandes de quelques semi-conducteurs.

L'oxyde de zinc a une bande de valence avec un potentiel redox positif important, son pouvoir oxydant sera donc fort et favorise le transfert d'électrons des substances adsorbées ou des anions hydroxyles vers le semi-conducteur. A l'opposé, la bande de conduction a un potentiel légèrement négatif qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène.

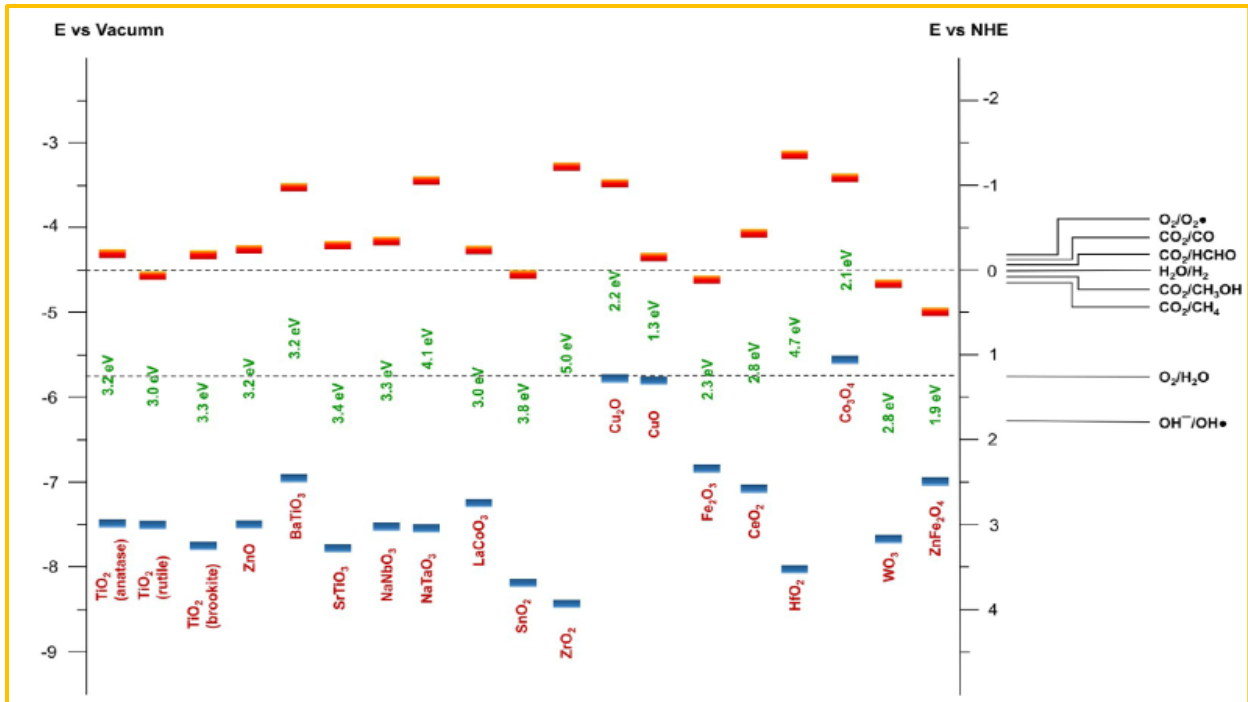


Figure I.1 : Energie de gap, positions des bords de bande par rapport au niveau du vide et électrode normale à hydrogène (ENH, à pH = 0) pour des oxydes métalliques courants. Les lignes rouges horizontales représentent les bords de la bande conduction et les lignes bleues horizontales représentent les bords de la bande de valence. L'axe des ordonnées de droite représente également le potentiel d'oxydoréduction des différentes espèces chimiques impliquées dans les réactions photocatalytiques courantes [Medhiet al., 2020]

I.1.4 Applications de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée dans de nombreuses applications, notamment dans les domaines de l'environnement, de l'énergie, de la médecine et de l'industrie. Parmi ces applications on peut citer la purification de l'air qui permet de traiter les polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote et les composés volatils, en utilisant des catalyseurs tels que le dioxyde de titane TiO₂. Cette technique permet aussi de décomposer ces substances en dioxyde de carbone et en eau pour améliorer la qualité de l'air. Elle est utilisée dans les bâtiments, les usines et les véhicules pour améliorer la qualité de l'air intérieur et extérieur. La photocatalyse est aussi utilisée dans la dégradation des polluants tels que les pesticides, les métaux lourds et les colorants en produits moins nocifs tels que l'eau et le dioxyde de carbone. On peut citer aussi l'utilisation de la photocatalyse dans des applications médicales par exemple tuer les bactéries et les champignons dans les hôpitaux, les cliniques ou les catalyseurs photocatalytiques sont utilisés pour produire des surfaces antimicrobiennes et pour décontaminer l'air. [Mills et al., 1997 ; Fujishima et al., 2006].

I.2 Principes fondamentaux du ZnO

Le ZnO est un oxyde semi-conducteur de type II-VI avec une large bande interdite directe de 3,37 eV et une grande énergie de liaison des excitons de 60 meV à température ambiante [Jagadish & Pearton, 2011]. En raison de ses excellentes propriétés optoélectroniques et piézoélectriques, de sa biocompatibilité, de sa nature respectueuse de l'environnement et de sa stabilité thermique, les nanostructures de ZnO sont les candidats les plus prometteurs pour les applications électroniques et optoélectroniques, notamment les diodes électroluminescentes, les capteurs, les dispositifs d'émission de champ, les cellules solaires, les diodes laser à ultraviolet, les photocatalyseurs, ainsi que les dispositifs spintroniques et piézoélectriques [Klingshirn et al., 2010].

I.2.1 Structures cristallines

ZnO se cristallise sous trois formes cristallographiques, deux formes cubiques (rockSalt et blende) et la forme hexagonale (wurtzite) (figure I.2). Dans les conditions thermodynamique (température ambiante et pression atmosphérique), ZnO est stable sous la forme « wurtzite », alors que les structures « Blende » et « rockSalt » sont stables à haute pression [Rivaton et al., 2002 ; Kim et al., 2004].

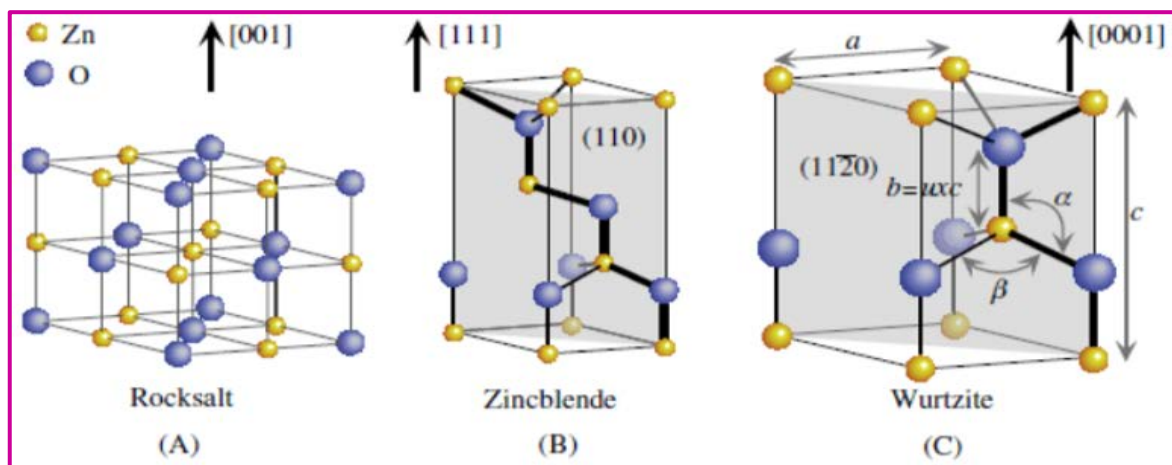


Figure I.2 : Les trois géométries de ZnO : Rocksalt (A) blende zinc (B), Wurtzite (C)

La structure cristalline hexagonale wurtzite appartient à la classe $P6_3mc$ dans la notation de Hermann-Mauguin ou à la classe C_{6v}^4 dans la notation de Schoenflies. La cellule unitaire primitive du ZnO (figure I.3) contient deux unités de formule, chaque ion de zinc étant entouré de quatre ions d'oxygène dans une coordination tétraédrique et vice versa [Morkoç & Özgür, 2008]. La coordination tétraédrique non centrosymétrique dans le ZnO est à l'origine des propriétés piézoélectriques, de la polarité cristallographique et constitue également un facteur clé de la croissance cristalline et de la génération de défauts.

Le ZnO wurtzite présente quatre faces cristallines communes, incluant les faces polaires terminées par Zn (0001) et terminées par O ($000\bar{1}$) (orientées selon l'axe c), et les faces non polaires ($11\bar{2}0$) (axe a) et ($10\bar{1}0$) qui contiennent un nombre égal d'atomes de Zn et d'O. Les faces polaires et (1010) sont stables, mais la face ($11\bar{2}0$) est moins stable [Jagadish & Pearton, 2011].

Les paramètres du réseau, généralement mesurés à température ambiante par diffraction des rayons X sont $a = 3,25$ et $c = 5,20$ Å avec le rapport $c/a = 1,6$ dans une structure wurtzite idéale. Le paramètre a varie généralement entre 3,2475 et 3,2501 Å et entre 5,2042 et 5,2075 Å pour le paramètre c. La variation des paramètres du réseau dépend de la concentration d'atomes étrangers, des défauts, des contraintes externes et de la température [Morkoç & Özgür, 2008].

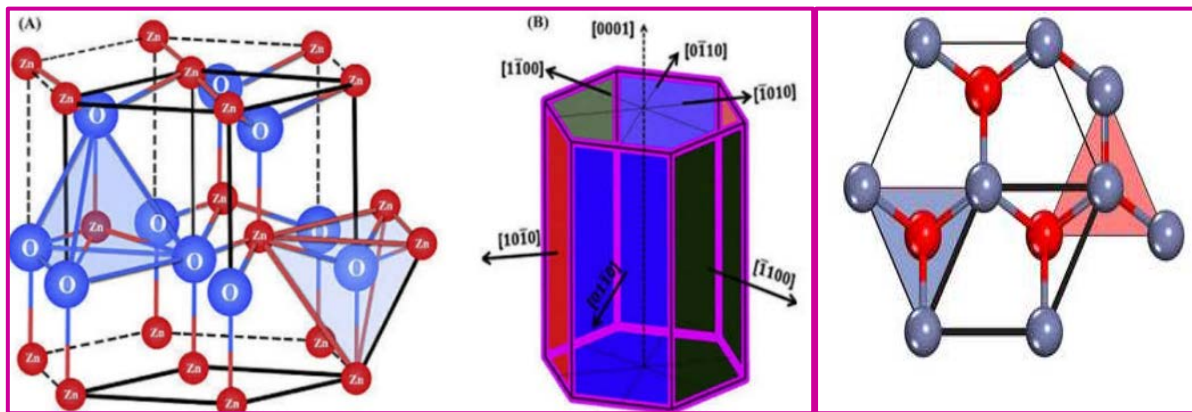


Figure I.3 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de ZnO et O

I.2.2 Propriétés électroniques

La structure de bande et les états électroniques du ZnO wurtzite ont été calculés par plusieurs approches théoriques et déterminés expérimentalement [Morkoç & Özgür, 2008]. La figure I.4 montre le calcul de la structure de bande en utilisant l'approximation de la densité locale et en incorporant des pseudos potentiels atomiques corrigés de l'auto-interaction [Pasquarelli et al., 2011]. Dans la bande de valence, les bandes situées entre -10 et -5 eV correspondent aux niveaux 3d du zinc, tandis que les 6 bandes supérieures de -5 eV à 0 eV sont principalement les orbitales 2p de l'oxygène. Les deux premières bandes de la bande de conduction correspondent à des niveaux 4s vides de Zn. La valeur de la bande interdite obtenue à partir de ce calcul est de 3,77 eV [Vogel et al., 1995].

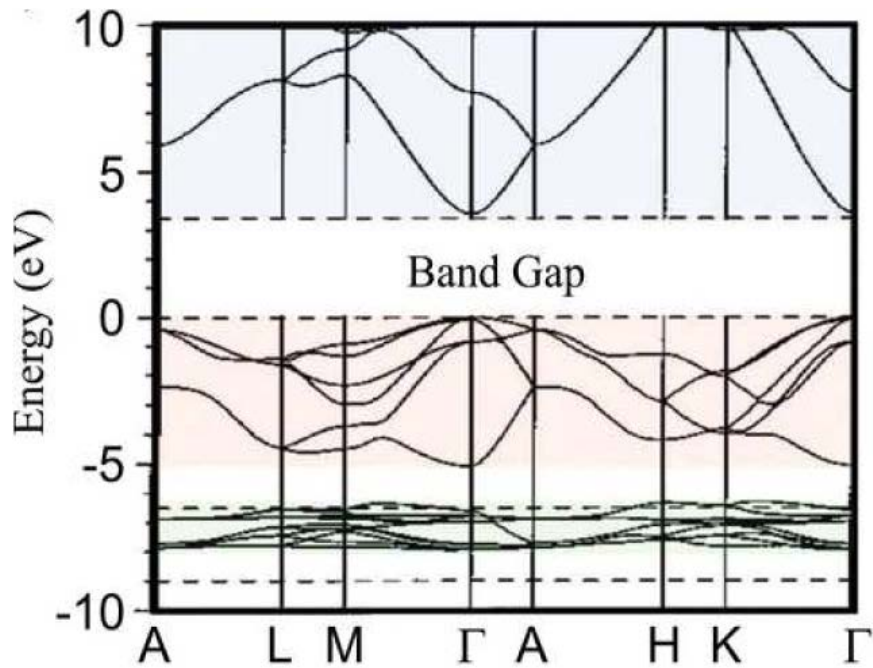


Figure I.4 : Structures de bandes du ZnO wurtzite obtenues à partir de calculs de la théorie de la densité fonctionnelle [Pasquarelli et al., 2011]

I.3 ZnO comme photocatalyseur

I.3.1 Contexte historique

L'augmentation de la population mondiale et la croissance industrielle ont entraîné un besoin accru d'eau pure et d'air pur, ainsi qu'une utilisation accrue des combustibles fossiles. La combustion des combustibles fossiles a produit une grande quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, et un changement climatique mondial dû à l'effet de serre. En outre, la libération de contaminants et de polluants dans l'air et dans l'eau entraîne une augmentation du taux de la morbidité au niveau mondial. Le processus photocatalytique hétérogène a été utilisé comme une solution prometteuse pour la production d'énergie [Coronado et al., 2013]. Depuis la première découverte de la séparation photocatalytique de l'eau en hydrogène et en oxygène par Fujishima et Honda [Fujishima & Honda, 1972], de nombreux travaux sur la photocatalyse hétérogène ont été publiés dans le but de minimiser la crise énergétique. En outre, la photocatalyse est utilisée dans de nombreux domaines pour des applications environnementales, notamment le traitement de l'air et de l'eau, les réactions de désinfection, la synthèse organique verte, la production d'énergie renouvelable et la réduction du CO₂. Les nanostructures de ZnO avec différentes morphologies et propriétés ont attiré beaucoup d'attention pour les applications photocatalytiques, à la fois dans les domaines de l'environnement et de l'énergie.

I.3.2 Principes de la photocatalyse hétérogène

La catalyse joue un rôle important dans la pétrochimie, les industries de raffinage, la transformation des aliments et l'assainissement de l'environnement. Pour augmenter la vitesse de ces processus chimiques, la photo-irradiation UV-visible peut être utilisée sur un photocatalyseur semi-conducteur particulier dans certaines conditions. Le processus global de la photocatalyse hétérogène est illustré par la figure I.5. Les processus photocatalytiques en présence de ZnO se produisent avec l'absorption d'un rayonnement lumineux d'une énergie ($h\nu$) supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du ZnO ($h\nu \geq E_g$). L'absorption de photons provoque l'excitation et le transfert d'électrons (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui conduit à la génération de trous (h^+) dans la bande de valence. La séparation et la migration des porteurs de charge (e^- et h^+) vers la surface de ZnO constituent la deuxième étape. Les électrons et les trous hautement réactifs à la surface du photocatalyseur ZnO ont tendance à effectuer des réactions d'oxydation et de réduction pour produire des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et des radicaux anions superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$), respectivement.

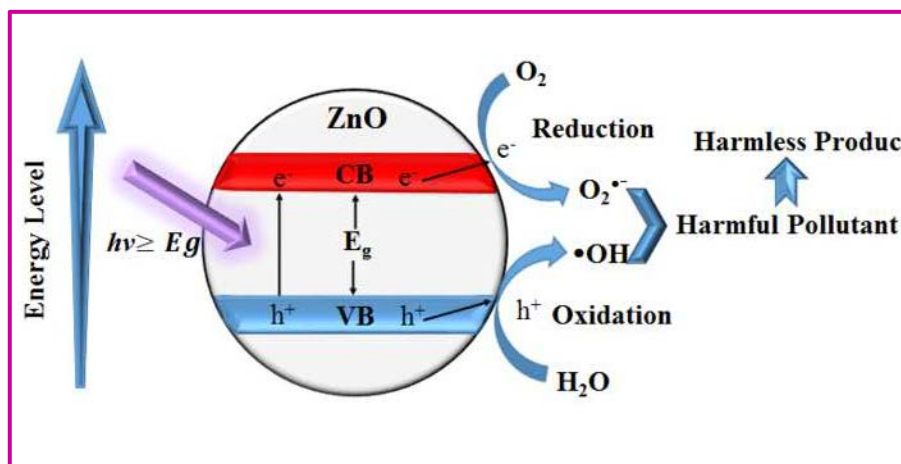


Figure I.5 : Illustration schématique de la formation de porteurs de charge (e^- et h^+) et de la dégradation photocatalytique des polluants sur la surface de ZnO [Samadi et al., 2016]

Dans le cas de ZnO, le niveau inférieur du potentiel de la bande de conduction (-0,5 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène) est plus négatif que le potentiel d'oxydoréduction de $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (-0,33 V par rapport à ENH), ce qui signifie que les radicaux anions superoxydes peuvent être produits par des électrons. En revanche, le potentiel du haut de la bande de valence (+2,7 V par rapport à l'ENH) est plus positif que le potentiel redox de $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (+2,53 V par rapport à l'ENH), de sorte que les molécules d'eau peuvent être oxydées par des trous pour former des radicaux hydroxyles. Le processus photocatalytique se déroule avec la participation de ces espèces radicalaires réactives à travers les réactions suivantes [Lam et al., 2012] :



I.3.3 Stratégies de modification pour l'activité de ZnO sous la lumière visible

En raison de la large bande interdite du ZnO, la lumière ultraviolette (UV) doit être utilisée comme source de photo-initiation. Il s'agit du principal facteur limitant l'application du photocatalyseur ZnO, car le spectre solaire ne constitue qu'une petite fraction de la lumière UV (~4%), par conséquent, les photocatalyseurs à base de ZnO présentent de faibles performances sous l'effet du rayonnement solaire. Pour capter le rayonnement solaire, il est nécessaire de modifier les propriétés électroniques des nanostructures de ZnO. Diverses stratégies ont été employées pour améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO sous la lumière visible, qui représente une grande partie du spectre solaire.

En général, les réactions photocatalytiques sous lumière visible nécessitent un rétrécissement de la bande interdite du ZnO. Le rétrécissement de la bande interdite par le dopage du ZnO par des métaux de transition peut être obtenu par deux approches principales : l'élévation du maximum de la bande de valence et l'abaissement du minimum de la bande de conduction [Coronado et al., 2013]. La figure I.6 illustre les deux situations différentes permettant d'obtenir de ZnO actif sous la lumière visible par dopage métallique [Chen et al., 2010].

Il a été prouvé que le dopage métallique déplaçait le bord d'absorption du photocatalyseur semi-conducteur dans le domaine visible en utilisant moins de 10 % de cations étrangers [Coronado et al., 2013]. L'interaction des états des cations métalliques avec la bande de valence ou de conduction du ZnO conduit à la création de niveaux d'espace intra-bande et induit un rétrécissement de la bande interdite. La figure I.6(a) montre un dopage de type p avec des ions métalliques comme accepteurs d'électrons, qui introduit un niveau sous la bande de conduction originale dans la bande interdite. En outre, le dopage de type n d'ions métalliques en tant que donneurs d'électrons crée un niveau au-dessus de la bande de valence (voir figure I.6(b)). Ces nouveaux états sont capables d'absorber la lumière à des longueurs d'onde plus importantes. En fonction de l'électronégativité, du rayon ionique et de la concentration, les dopants métalliques occupent des sites substitutifs ou interstitiels dans le réseau de ZnO ou

séparent les joints de grains. Bien que les états de niveau moyen créés par le dopage métallique étendent l'absorption de la lumière à la gamme de la lumière visible, ils peuvent détériorer l'activité photocatalytique parce que les nouveaux états peuvent agir comme des centres de recombinaison des charges [Chen et al., 2010].

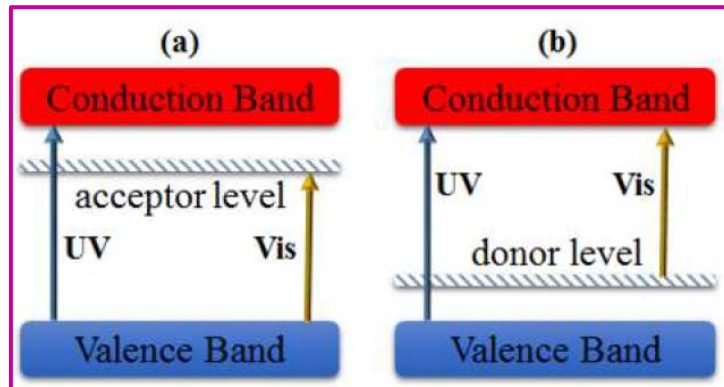


Figure I.6 : Représentation schématique des niveaux d'énergie du ZnO dopé : (a) niveau accepteur et (b) niveau donneur avec dopage métallique [Samadi et al., 2016]

Des métaux de transition tels que le cobalt (Co), le chrome (Cr), le fer (Fe), le manganèse (Mn) et le cuivre (Cu) ont été utilisés avec succès pour améliorer les propriétés photocatalytiques des nanostructures de ZnO. Le manganèse est considéré comme l'un des meilleurs dopants en raison de sa grande solubilité, de l'abondance de ses états électroniques et de son grand moment magnétique [Akram et al., 2023]. Des études antérieures ont montré l'effet positif du dopage sur la photodégradation des colorants par ZnO dopé par Mn [Ullah & Dutta, 2008 ; Rekha et al., 2010].

I.4 Les colorants

I.4.1 Généralités sur les colorants

Les colorants sont des composés organiques aromatiques colorés qui absorbent la lumière et donnent de la couleur dans le domaine visible [Benkhaya et al., 2020 ; Abd-Elhamid et al., 2020]. Plus de 100 000 colorants commerciaux ont été recensés dans le monde, ce qui représente environ $(7 \times 10^8 - 1 \times 10^9)$ kg/an [Bouras et al., 2021]. Ce sont des produits qui sont utilisés pour teindre une substance de façon permanente. Ils sont composés de groupes de molécules appelés chromophores, auxochromes et structures aromatiques conjuguées.

Les colorants peuvent être classés de différentes manières notamment selon leur origine en colorants naturels et colorants artificiels ou synthétiques. La plupart des colorants utilisés sont issus de sources végétales telles que des plantes, des arbres et des lichens, ainsi qu'animales comme les insectes kermès et cochenilles, et mollusques comme la pourpres. D'autres colorants

peuvent également être extraits de micro-organismes. Indigo, une plante légumineuse est utilisée pour produire le bleu, tandis que la racine de garance est utilisée pour produire le rouge. Le safran est une autre source végétale couramment utilisée pour produire la couleur jaune. [Mansour et al., 2011].

Au fil du temps, les colorants synthétiques ont remplacé les colorants naturels. Des recherches ont été menées depuis le milieu du XIXe siècle et ont abouti à la fabrication de nombreuses familles de colorants, qui limitent souvent la structure chimique des colorants naturels. Ces recherches ont également favorisé le développement de la chimie organique et permis de mieux comprendre la nature des molécules. En 1856, William Henry Perkin a découvert par hasard la mauvéine, le premier colorant synthétique obtenu à partir de l'aniline (dérivé du goudron de houille) en utilisant de l'acide sulfurique et du bicarbonate de potassium. Ce colorant permettait de teindre la soie en violet. En 1860, les premiers colorants azoïques ont été découverts et ont rapidement remplacé les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible [Mansour et al., 2011].

Divers colorants sont utilisés dans différentes industries telles que le textile, l'alimentation, le caoutchouc, l'imprimerie, les cosmétiques, la médecine, le plastique, le béton et l'industrie du papier à des fins multiples. Ces industries génèrent d'énormes quantités d'eaux usées contenant des colorants cancérigènes et toxiques qui polluent l'eau, laquelle devient impropre à la consommation humaine [Pandey et al., 2020].

I.4.2 Classification des colorants :

La figure I.7 regroupe la classification des colorants suivant leur constitution chimique et leur méthode d'application.

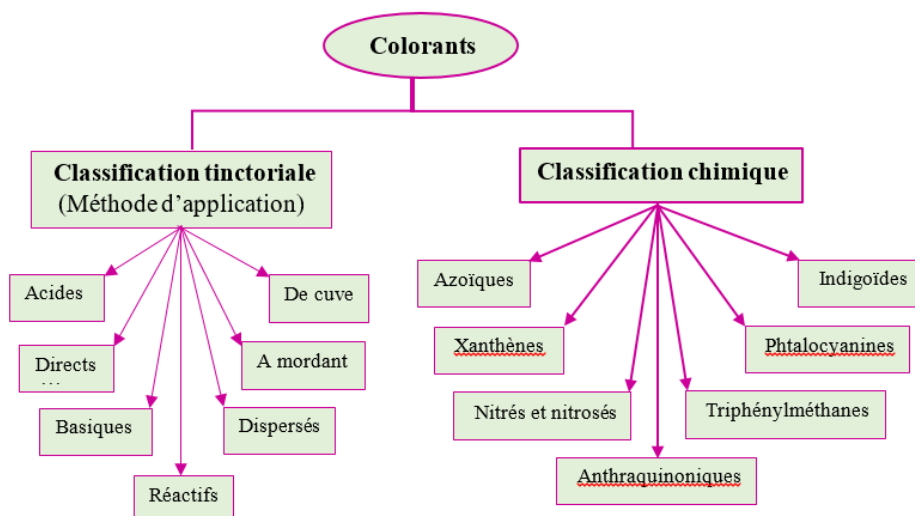


Figure I.7 : classification des colorants

I.4.3 Bleu de méthylène

L'un des colorants le plus consommé dans l'industrie des teintures est le bleu de méthylène (BM), couramment utilisé pour colorer la soie, la laine, le coton et le papier [Derakhshan et al., 2013]. Le bleu de méthylène est un colorant basique hétérocyclique aromatique [Ahmed, 2016] ayant un poids moléculaire de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, c'est un colorant thiazine primaire et cationique bien connu dont la formule moléculaire est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ et dont la longueur d'absorption maximale est $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$. Il est très soluble dans l'eau et forme donc une solution stable avec l'eau à température ambiante. Le BM appartient à la classe des colorants polyméthiniques avec une unité amino autochrome et est un composé chargé positivement, son nom chimique, selon l'UIPAC est [chlorure de 3,7 bis(diméthylamino) phénouthiazine tétra méthylthionine] avec un indice de couleur (CI) 52015. Le modèle et la structure de la molécule de BM sont présentés dans la figure I.8, tandis que ses différentes structures de résonance sont indiquées dans la figure I.9 [Saad et al., 2015]. Le BM est un indicateur d'oxydoréduction et non pas un indicateur de pH [Kahlert et al., 2016], il a été synthétisée pour la première fois par Heinrich Caro en 1800 [Pomicpic et al., 2020].

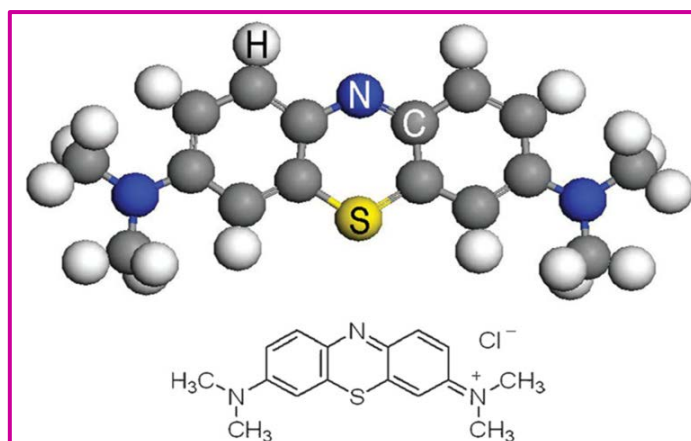


Figure I.8 : Modèle et structure de la molécule de colorant BM

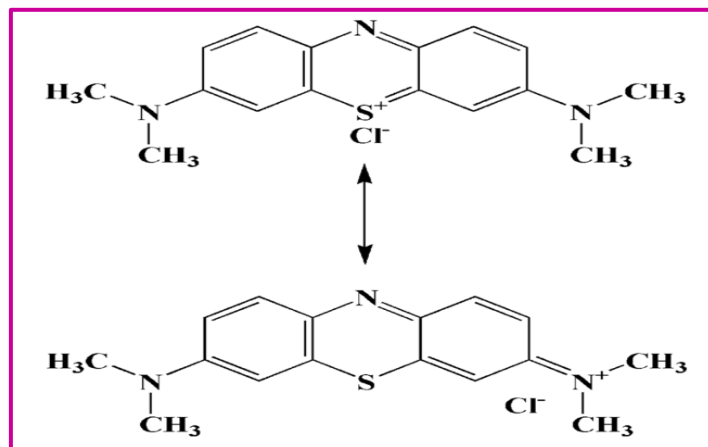


Figure I.9 : Différentes structures de résonance de BM

I.4.3.1 Propriétés physiques et chimiques de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est une poudre inodore, de couleur vert foncé à température ambiante et donne une solution bleue lorsqu'il est dissout dans l'eau. Les principales caractéristiques de BM sont les suivantes [Khan et al., 2022] : la diffusivité moléculaire de BM est de $4,7 \times 10^6$ (cm²/s) à 25 °C, la longueur de la molécule de BM est de 13,82 Å ou 14,47 Å, et sa largeur est d'environ 9,5 Å. Le colorant BM a un pKa de 3,8. Il est soluble dans le méthanol, le 2-propanol, l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'acétate d'éthyle. Sa solubilité dans l'eau est de 43,6 g/L à 25 °C. Le point de fusion de BM se situe entre 100 et 110 °C. Le BM a une couleur bleue foncée caractéristique de l'état oxydé et est incolore sous la forme réduite (leucoBM). La structure des deux formes est représentée dans la figure I.10. La couleur de la BM dépend de ses groupes chromophore et auxochrome, le groupe chromophore de BM est le système conjugué N-S sur l'hétérocycle aromatique central, tandis que le groupe auxochrome est constitué de groupes contenant des N avec des électrons solitaires sur le cycle benzénique.

Dans les études de photodégradation et d'adsorption, l'analyse UV de BM est très importante, car presque tous les calculs sont mesurés à partir de ses spectres UV-Visible. Les spectres d'absorption de BM révèlent le pic d'absorption le plus intense à environ 664 nm associé à un monomère de BM, avec un pic d'épaule à environ 612 nm attribué au dimère de BM. Deux autres bandes apparaissent dans la région ultraviolette avec des pics autour de 292 et 245 nm (associés à des cycles de benzène substitués) [Mondal et al., 2017], ces pics d'absorption diminuent progressivement au fur et à mesure de la réaction de photodégradation [Lin et al., 2018].

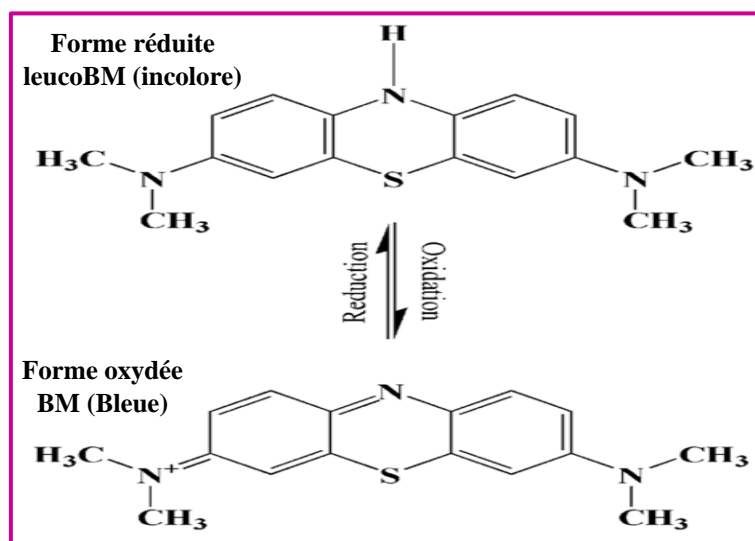


Figure I.10 : Formes oxydées et réduites de la MB

I.4.3.2 Utilisations et applications du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est une molécule attrayante dotée de diverses propriétés utiles pour les applications biomédicales. Il est utilisé comme agent thérapeutique efficace pour traiter l'anémie, le paludisme et l'œsophage de Barrett [Dao et al., 2020].

Le BM a été le premier antipaludéen synthétique utilisé à la fin du 19^{ème} et au début du 20^{ème} siècle contre tous les types de paludisme et peut également agir comme sensibilisateur à la chloroquine [Lu et al., 2018]. Il est largement utilisé comme agent photosensibilisant pour l'inactivation photodynamique des virus à ARN (y compris le VIH, le virus de l'hépatite B et le virus de l'hépatite C) dans le plasma [Saha et al., 2018]. Actuellement, il est utilisé cliniquement dans une large gamme de médicaments qui traitent des maladies telles que la méthémoglobinémie, les infections urinaires, le psoriasis en plaques, la chirurgie thyroïdienne, la chimiothérapie anticancéreuse et l'encéphalopathie induite par l'ifosfamide [Oz et al., 2011 ; Marimuthu et al., 2018]. Le BM a servi de composé principal pour le développement d'antidépresseurs tricycliques, la chlorpromazine [Lo et al., 2018], il a également été utilisée pour détecter les tumeurs neuroendocrines, telles que l'insulinome [Nedu et al., 2020].

Le colorant BM a de nombreuses applications potentielles dans les industries textile, pharmaceutique, papeterie, teinture, impression, peinture, médecine et alimentaire. Il s'agit du colorant le plus courant dans l'industrie textile [Arias et al., 2020] et il est considéré comme l'un des colorants les plus populaires pour les vêtements [Siddeeg et al., 2019]. Le BM adhère fermement aux espaces interstitiels des fibres de coton et est fixée fermement sur le tissu. Le colorant BM est également utilisé comme photo sensibilisateur, indicateur d'oxydo-réduction, indicateur optique d'oxydoréduction en chimie analytique et dans l'analyse de traces de tensioactifs anioniques. Il est également utilisé comme matériau potentiel dans les cellules solaires à colorant, les condensateurs, les capteurs, les piles à combustible microbiennes, etc.

I.4.3.3 Toxicité de bleu de méthylène

Les industries textiles rejettent généralement une grande quantité de colorants BM dans les sources d'eau naturelles, ce qui constitue une menace pour la santé des êtres humains et des microbes. Il est nocif pour la santé humaine au-delà d'une certaine concentration en raison de sa toxicité importante [Cheng et al., 2020]. Le BM est toxique, cancérigène et non biodégradable et peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et avoir des effets destructeurs sur l'environnement [Sun et al., 2019 ; Contreras et al., 2019]. Le BM présente plusieurs risques pour la santé humaine, tels que la détresse respiratoire, les troubles abdominaux, la cécité et les troubles digestifs et mentaux [Abdelrahman et al., 2019]. Il

provoque également des nausées, des diarrhées, des vomissements, une cyanose, une gastrite, une jaunisse, une méthémoglobinémie, une nécrose des tissus et une accélération du rythme cardiaque, entraînant la mort de cellules prématurées dans les tissus et des irritations de la peau et des yeux [Jawad et al., 2020]. Les contacts de BM avec la peau peuvent entraîner des rougeurs et des démangeaisons. Les rejets de BM dans l'environnement constituent une menace importante pour des raisons esthétiques et toxicologiques. Il réduit également la pénétration de la lumière et constitue un apport toxique pour les chaînes alimentaires des organismes [Ebi et al., 2018]. La présence de BM dans les masses d'eau, même à une très faible concentration, produit des sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé ($\sim 8,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 664 nm), qui réduit la transmittance de la lumière solaire, il diminue la solubilité de l'oxygène, affecte l'activité photosynthétique de la vie aquatique et réduit la diversité et l'esthétique de la communauté biologique [Sagadevan et al., 2023].

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Mode opératoire de synthèse de ZnO

La synthèse de ZnO peut se faire selon plusieurs méthodes, dans ce travail la méthode de synthèse utilisée est la méthode micro-ondes.

La synthèse par micro-ondes est une méthode de chauffage réactionnelle et performante en chimie. Cette technique est similaire à la synthèse thermique, mais utilise un chauffage micro-ondes pour fournir de la chaleur. Elle présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes de synthèse, elle permet une réaction rapide et homogène, une faible consommation d'énergie, une pureté élevée du produit final et une réduction des pertes de précurseurs par évaporation.

II.1.1 Synthèse de ZnO pur

Dans un bécher de 400 mL, on prépare une solution de nitrates de zinc hexahydraté de concentration 0.1 M, ensuite on ajoute NaOH de concentration 1 M goutte à goutte jusqu'à avoir un pH égal à 8. On laisse la solution sous agitation pendant 5 minutes pour obtenir une solution blanche laiteuse. Le mélange ainsi obtenu est versé dans un cristalliseur de 500 mL puis irradié à l'aide d'un micro-onde domestique à la puissance 680 W pendant 6 min. Le précipité est récupéré par centrifugation, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et l'éthanol puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 h.

La poudre obtenue est calcinée à 500°C pendant 5h en utilisant un pas de 10 C°/min. la figure II.1 représente le montage utilisé pour la synthèse.

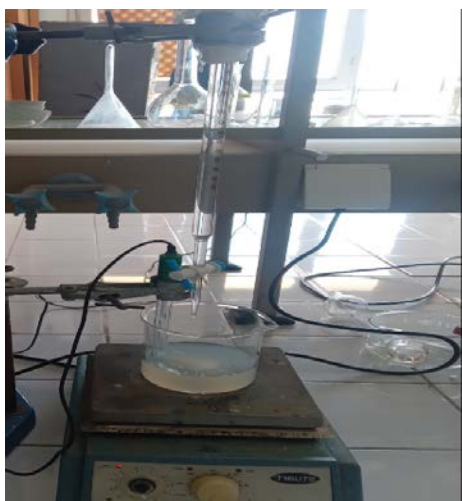


Figure II.1 : Montage utilisé pour la synthèse de ZnO pur et dopé

II.1.2 Synthèse de ZnO dopé par le manganèse :

Les oxydes de Zinc dopés par le manganèse avec différents pourcentages notés respectivement ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% sont synthétisés par la même méthode de synthèse de ZnO pur en ajoutant la quantité de chlorure de manganèse tétra hydraté selon le tableau II.1.

Tableau II.1 : Masses de nitrate de zinc et chlorure de manganèse utilisées au cours de la synthèse de ZnO dopé à différents pourcentages

	Masse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Masse de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)
ZnO 1%	2,9453	0,01979
ZnO 3%	2,8858	0,0594
ZnO 5%	2,8263	0,0989

Les poudres des quatre catalyseurs synthétisés sont représentées par la figure II.2.

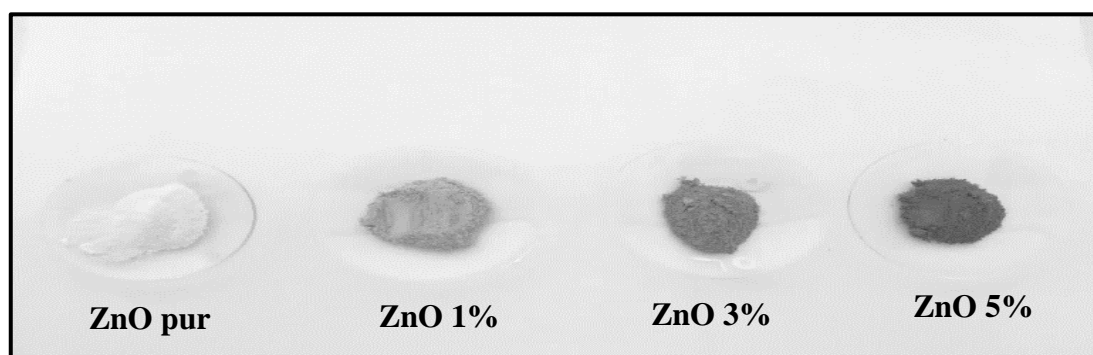


Figure II.2 : Photographes des quatre catalyseurs synthétisés

II.2 Méthode de caractérisation des catalyseurs

II.2.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet d'étudier les mouvements de vibration et de rotation des molécules en mettant en évidence les groupements chimiques ayant des fréquences de vibration spécifiques. En utilisant des rayonnements infrarouges, certains de ces rayonnements sont absorbés par l'échantillon et convertis en énergie de vibrations moléculaires. Les bandes vibratoires caractéristiques présentes dans le spectre IR indiquent la présence des liaisons correspondantes dans l'échantillon étudié.

Le spectromètre infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IRAffinity-1S CE (Japon).

II.2.2 Spectroscopie UV- visible

La spectroscopie UV-visible est une technique utilisée pour analyser l'interaction entre photons et une matière donnée en fonction de longueur d'onde. Elle est souvent employée pour étudier les transitions électroniques dans la matière. Cette méthode utilise une source de lumière UV-visible (200 – 800 nm) qui traverse l'échantillon à analyser. Cette analyse nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans cette étude est de type SHIMADZU UV-1800PC (Japon).

- **Détermination de l'énergie de gap (E_g) des quatre catalyseurs**

L'énergie de gap ou énergie de la bande interdite est définie comme la différence d'énergie entre l'état de plus basse énergie de la bande de conduction et l'état de plus haute énergie de la bande de valence [Landi et al., 2022]. Elle peut être déterminée en utilisant l'équation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (\text{II.1})$$

où :

E_g : énergie de gap,

B : constante,

h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s),

ν : fréquence de la radiation ($\nu = c/\lambda$, avec $C = 3 \cdot 10^8$ m/s),

n : donné par la nature de la transition (transition indirecte : $n = 1/2$) et (transition directe : $n = 2$) ;

$h\nu$: énergie des photons incidents qui est donné par l'équation suivante :

$$E = h\nu = h * \frac{C}{\lambda} = \frac{1240 \text{ (eV. nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (\text{II. 2})$$

α : coefficient d'absorption donné par la loi de Beer Lambert.

D'après la loi de Beer Lambert, l'absorbance A s'écrit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II. 3})$$

et :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \times d} \rightarrow \log \frac{I}{I_0} = -0.4343 \times \alpha \times d \quad (\text{II. 4})$$

où d : est le trajet parcouru par la lumière qui est égal à 1 cm.

La combinaison des équations (II.3) et (II.4) donne :

$$A = 0.4343 \times \alpha \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Donc : } \alpha = \frac{1}{0.4343} \times A = 2.303 \times A \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{II. 6})$$

L'énergie de gap peut être obtenue en extrapolant la section linéaire du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ dans le domaine d'absorption élevé et on repère l'interception sur l'axe des x" [Adegoke et al., 2019].

II.2.3 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La technique (MEB) est une technique d'imagerie à haute résolution qui utilise un faisceau d'électrons pour visualiser la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique traditionnelle, qui utilise la lumière pour produire des images, la MEB utilise des électrons pour sonder la surface de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de la MEB est relativement simple. Un faisceau d'électrons est produit par une source d'électrons, généralement un filament de tungstène ou une cathode à émission de champ. Ce faisceau d'électrons est ensuite dirigé vers l'échantillon à travers une série de lentilles électromagnétiques qui focalisent le faisceau sur la surface de l'échantillon. Lorsque les électrons du faisceau frappent la surface de l'échantillon, ils interagissent avec ses atomes, produisant une variété de signaux. Ces signaux peuvent être détectés et utilisés pour produire une image de la surface de l'échantillon. Les signaux les plus couramment utilisés en MEB sont l'émission de rayonnement X, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires.

Cette méthode permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface des échantillons, le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail est de marque PHILIPS ESEM XL 30 (Allemagne).

II.3 Expériences de photodégradation de Bleu de Méthylène (BM)

II.3.1 Préparation d'une solution de bleu de méthylène

Dans ce travail, le colorant BM a été choisi comme modèle chimique pour évaluer l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de ZnO pur et dopées au manganèse. Le BM a été utilisé comme modèle en raison de sa présence fréquente dans les déchets industriels et de ses effets néfastes sur la santé. Le colorant BM a une absorbance maximale à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 664$ nm (Figure II.3).

Une solution mère de BM de concentration 1 g/L a été préparée par dissolution de 1 g de colorant BM dans un litre d'eau distillée. Les solutions de travail pour les tests photocatalytiques sont obtenues par dilution de la solution mère.

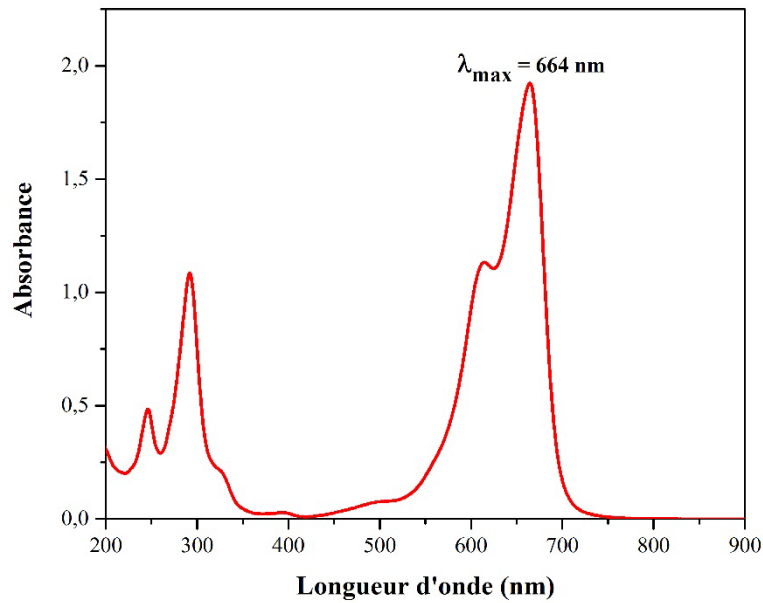


Figure II.3 : Spectre UV-Visible d'une solution de bleu de méthylène (C = 10 mg/L)

II.3.2 Tests photocatalytiques

La photodégradation a été réalisée en utilisant deux types d'irradiation, un rayonnement UV qui est assurée par une lampe UV de longueur d'onde 365 nm ($E = 3.4$ eV) et un rayonnement solaire (naturel).

Les expériences de photodégradation sont effectuées dans un bécher de 400 ml. Une masse de 0.1 g des catalyseurs synthétisées est mise en contact avec 100 ml d'une solution de BM de concentration initiale connue. Avant l'irradiation, la suspension obtenue est agitée magnétiquement dans l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption-désorption. La vitesse d'agitation est maintenue constante durant le processus de photodégradation.

Pendant l'irradiation, 2 ml de la suspension sont prélevés régulièrement toutes les 20 minutes à l'aide d'une seringue jetable et centrifugés pour séparer les deux phases. Le surnageant est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible. Cette analyse nous permet de suivre la diminution de l'intensité du pic d'absorption de BM ($\lambda = 664$ nm) en fonction du temps d'irradiation.

Les montages utilisés pour les expériences de photodégradation sont illustrés par la figure II.4. Le taux de dégradation de bleu de méthylène a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (\text{II. 7})$$

Où A_0 et A_t représentent, respectivement, l'absorbance initiale et l'absorbance à l'instant « t ».



Figure II.4 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour la dégradation de BM

II.3.3 Cinétique de la dégradation

Plusieurs travaux de recherche indiquent que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est parfaitement adapté pour décrire la vitesse de la réaction de photodégradation catalytique de plusieurs colorants [Khalifa et al., 2023].

Dans cette étude, la cinétique de dégradation du colorant bleu de méthyle en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% sous rayonnement UV et solaire a été analysée en utilisant la loi cinétique du premier ordre. La vitesse de dégradation est donnée par la relation suivante :

$$V = -\frac{d[C]}{dt} = k_{app} \times [C]^1 \quad (\text{II. 8})$$

où V est la vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_{app} est la constante de vitesse apparente de dégradation (min^{-1}), « C » est la concentration de colorant BM (mg/L) et « t » est le temps d'irradiation (min).

L'intégration de l'équation (II.2) et l'application des conditions aux limites conduit à l'équation linéaire suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app} \times t \quad (\text{II. 9})$$

La constante de vitesse, k_{app} , pour chaque catalyseur peut être obtenue à partir de la pente de l'ajustement linéaire des tracés $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le présent chapitre a pour but de présenter les résultats obtenus lors de cette étude et leurs interprétations. Il est composé de deux parties distinctes :

- La première partie traite des résultats issus des différentes analyses de caractérisation de l'oxyde de zinc pur et dopé au manganèse. Ces analyses ont été réalisées par spectroscopie infrarouge, UV-visible et par microscopie électronique à balayage.
- La seconde partie est consacrée aux résultats des tests photocatalytiques de la dégradation de bleu de méthylène par ZnO pur et dopé au Mn sous irradiation UV et solaire.

III.1 Caractérisation des quatre catalyseurs

La structure, la morphologie et les propriétés optiques du ZnO pur et dopé par le manganèse ont été étudiées par FTIR, MEB et spectrophotométrie UV/Visibles.

III.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique utile pour obtenir des informations sur les liaisons chimiques à l'intérieur d'un matériau. Les spectres FTIR des nanopoudres de ZnO pur et dopé au manganèse à différents pourcentages (1%, 3%, 5%) sont représentés par la figure III.1. Les spectres montrent des pics d'absorption entre 490 et 510 cm^{-1} attribués aux modes actifs infrarouges de la structure würtzite de ZnO [Soni et al., 2013 ; Kumar & Pandey, 2016] et/ou aux modes d'élongation (Zn, Mn)-O [Aadnan et al., 2022]. Le déplacement du pic de ZnO pur vers les longueurs d'onde inférieures ou supérieures est dû au dopage par Mn [Norouzzadeh et al., 2020].

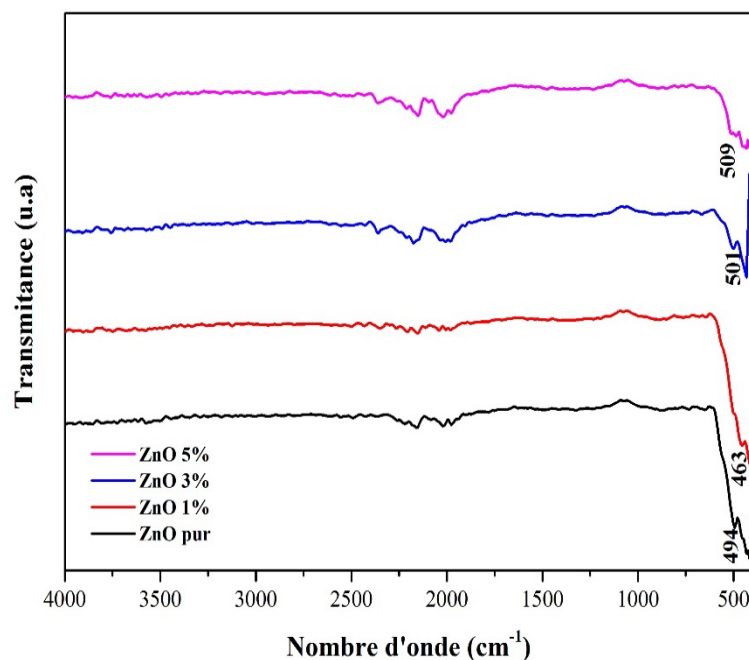


Figure III.1 : Spectres infrarouge de la poudre des quatre catalyseurs

III.1.2 Caractérisation par UV-Visible

Pour déterminer les propriétés optiques de ZnO dopée et non dopée, l'analyse UV-visible a été utilisée. Les spectres d'absorption des différents échantillons représentés dans la figure III.2 sont obtenus en effectuant un balayage dans un intervalle de longueur d'ondes allant de 200 à 900 nm.

Les spectres montrent que tous les échantillons absorbent dans l'ultraviolet et le visible, cela suggère que les quatre catalyseurs seront actifs sous irradiation UV et visible. L'absorbance la plus élevée dans les deux régions est observée pour le ZnO dopé avec 1% de Mn.

Les pics observés à 383 nm pour ZnO pur, à 375 nm pour ZnO 1%, à 372 nm pour ZnO 3% et à 370 nm pour ZnO 5% sont attribués à l'absorption intrinsèque de la bande interdite de ZnO due aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction [Suresh et al., 2015]. La figure montre aussi le déplacement du pic de ZnO pur vers les faibles longueurs d'onde avec l'augmentation de la concentration de Mn.

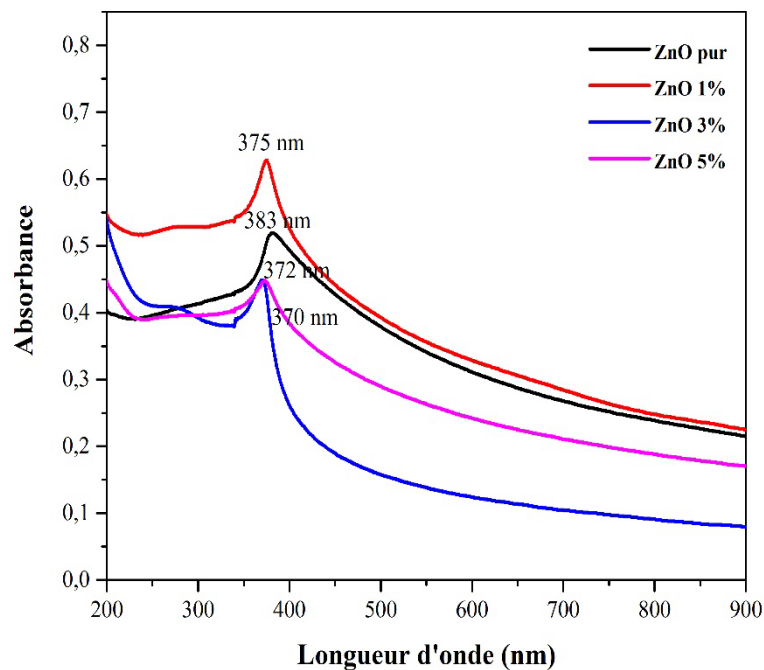


Figure III.2 : Spectres d'absorption UV-visible des quatre catalyseurs

Les valeurs de l'énergie de gap (E_g) de tous les échantillons ont été déterminées à l'aide de la relation de Tauc, les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour tous les échantillons sont présentées dans la figure III.3. Les valeurs des énergies de gap sont regroupées dans le tableau III.1.

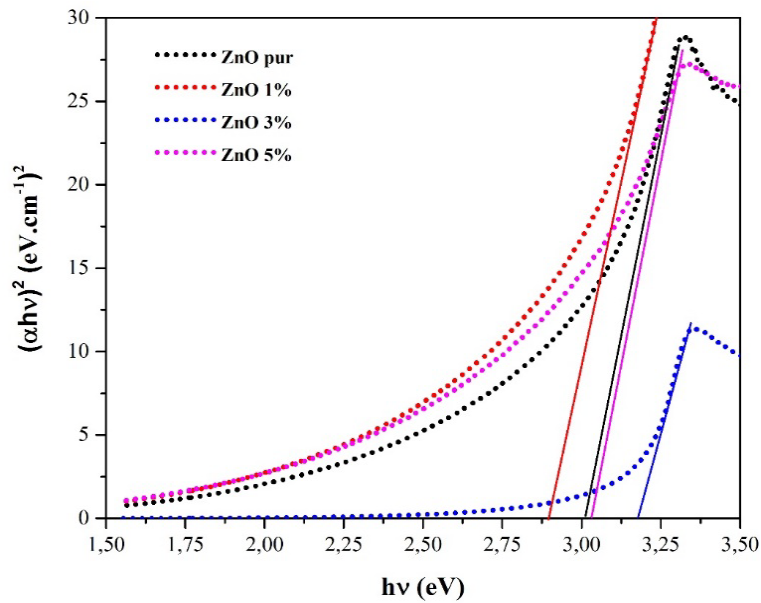


Figure III.3 : Estimation de l'énergie de gap des quatre catalyseurs par l'équation de Tauc

L'énergie de la bande interdite du ZnO pur est de 3.02 eV, elle est légèrement inférieure à sa valeur donnée par la littérature, cela est peut-être dû à la présence des lacunes d'oxygène dans l'échantillon [Chanu et al., 2019].

On remarque que l'énergie de gap de ZnO 1% diminue par rapport à celle de ZnO pur, cela peut être attribuée à la présence de l'élément métallique Mn qui contribue au rétrécissement de la bande interdite du ZnO, élargissant ainsi son bord d'absorption à la région visible pour capter plus de photons de la lumière du soleil [Ashebir et al., 2018].

L'augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation du pourcentage de Mn dans ZnO 3% et ZnO 5% peut être attribuée à l'effet Moss-Burstein ou décalage de Burstein-Moss (bande interdite d'un semi-conducteur peut augmenter) [Chanu et al., 2019].

Tableau III.1 : énergies de gap des quatre catalyseurs

Catalyseur	ZnO pur	ZnO 1%	ZnO 3%	ZnO 5%
Energie de gap (eV)	3.02	2.90	3.18	3.04

III.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La microstructure des nanopoudres de ZnO pur et dopées avec différentes concentrations de Mn, a été observée grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB), comme le montre la figure III.4. Les micrographes montrent une morphologie de surface composée de nanoparticules avec une inhomogénéité dans la taille et dans la forme des particules.

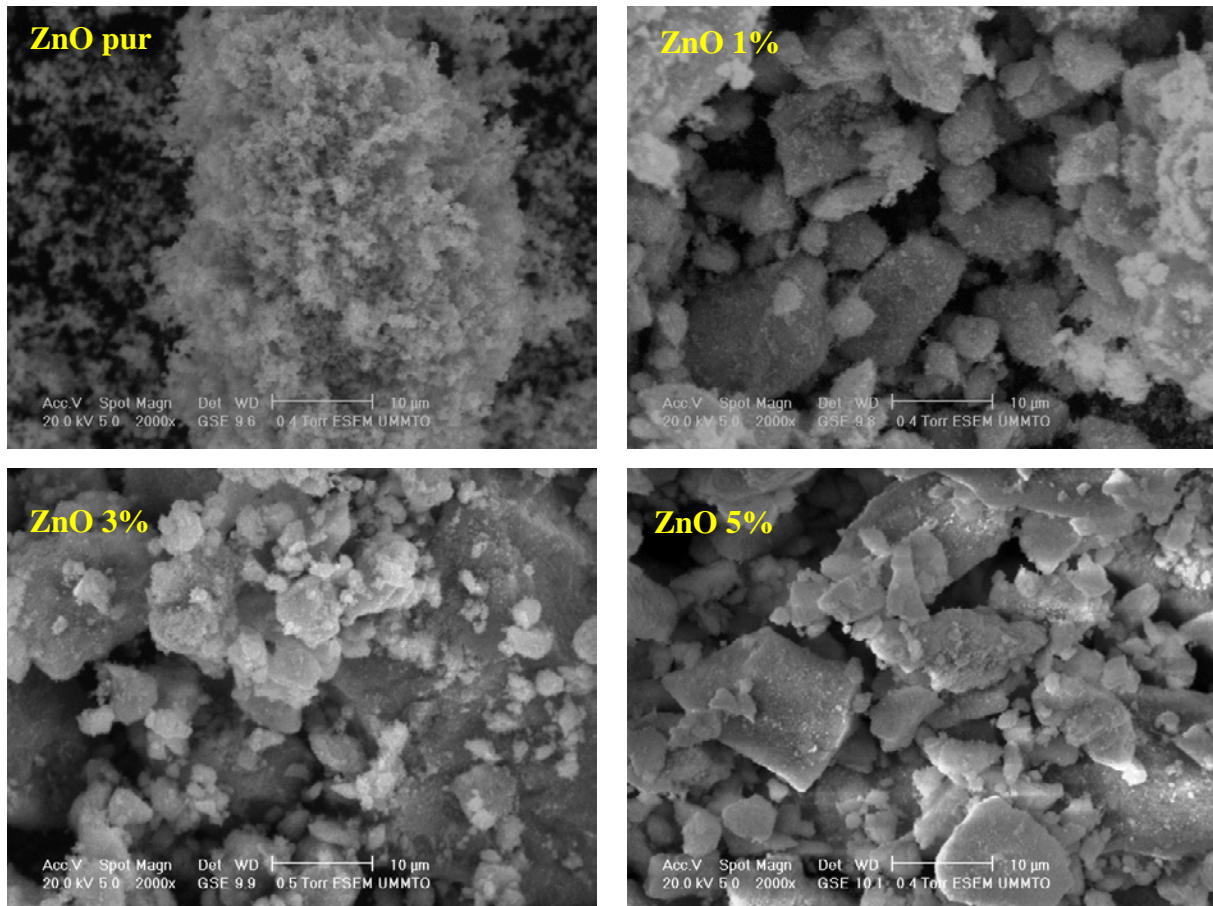


Figure III.4 : Analyse par microscopie électronique à balayage des quatre catalyseurs

III.2 Résultats des tests photocatalytiques

L'activité photocatalytique de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% pour la dégradation du colorant bleu de méthylène (MB) a été étudiée par irradiation avec la lumière UV (artificielle) et solaire (naturelle).

III.2.1 Photodégradation de bleu de méthylène par le rayonnement UV

Avant d'étudier l'efficacité de dégradation de BM à l'aide d'un catalyseur sous irradiation UV, il est nécessaire de vérifier également la possibilité de la dégradation de ce polluant organique sous irradiation UV en absence du catalyseur. La figure III.5 donne l'évolution du spectre UV-visible de dégradation de BM en présence uniquement de l'irradiation UV et en absence des catalyseurs synthétisés, elle montre que la dégradation du colorant est très faible et on constate une légère diminution de l'absorption, ce qui suggère que la lumière UV n'est pas suffisante pour dégrader complètement cette molécule.

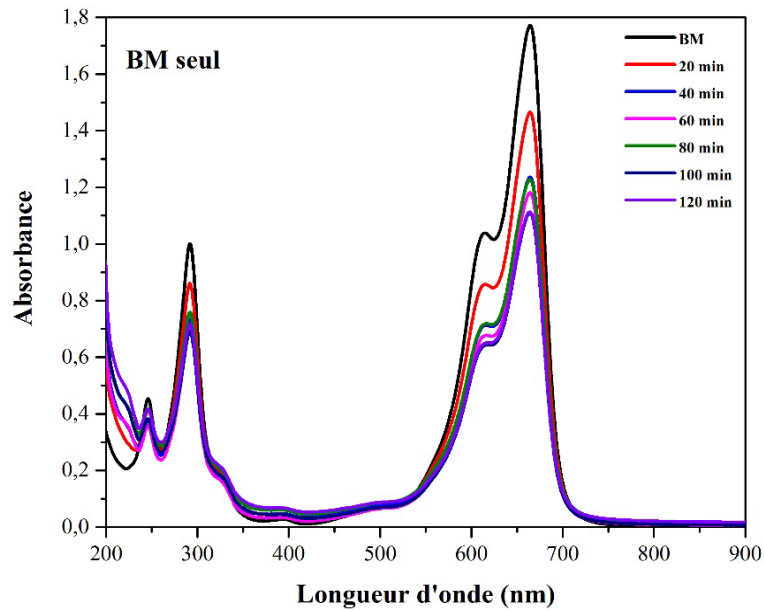
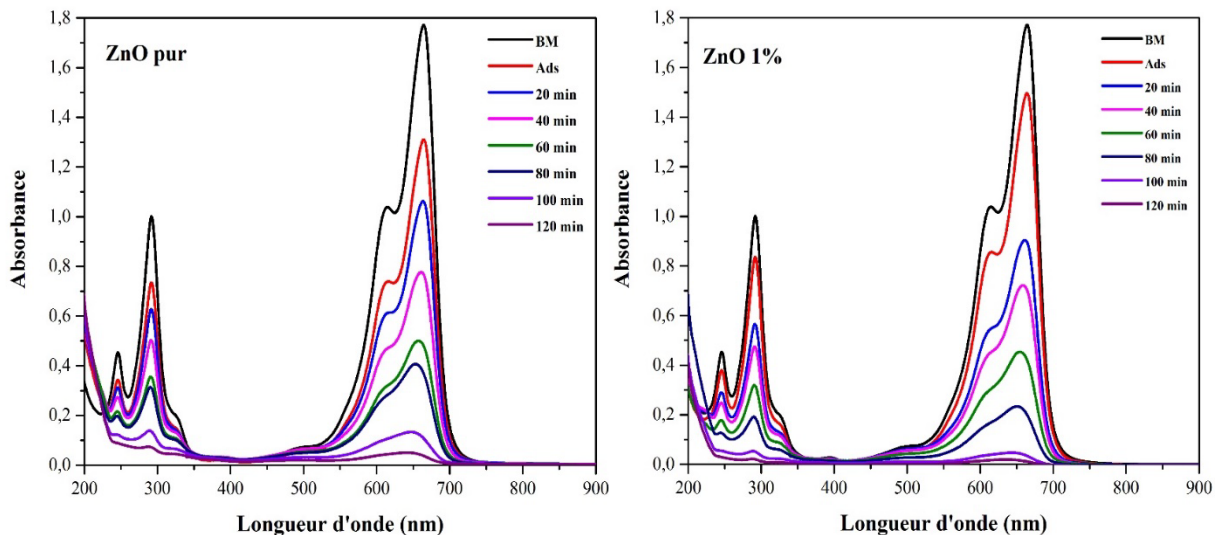


Figure III.5 : Dégradation de BM seul sous rayonnement UV

Les quatre figures (III.6) représentent l'évolution des spectres d'absorption UV-visible du colorant bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV en présence respectivement de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5%. On peut observer que dans tous les graphiques, l'intensité du pic correspondant au bleu de méthylène (664 nm) diminue au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente. Cela pourrait indiquer que la présence des catalyseurs est nécessaire pour provoquer une dégradation totale du colorant. La dégradation la plus significative est enregistrée pour ZnO 1%, suivi du ZnO pur, puis ZnO dopé à 3% et enfin du ZnO dopé à 5%.



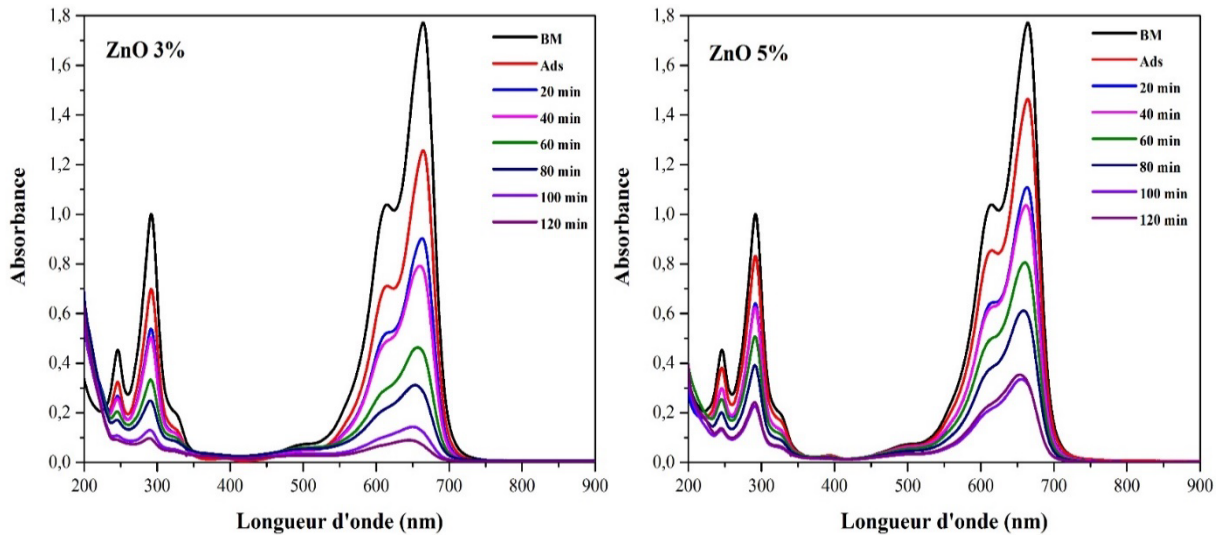


Figure III.6 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du colorant BM en fonction du temps d'irradiation UV (pH = 6.73, V = 100 mL, $[BM]_0 = 10$ mg/L, $m_{\text{catalyseur}} = 0.1$ g)

Selon les résultats de dégradation présentés dans la figure III.7, il est clair que le taux de dégradation du colorant bleu de méthylène sous radiation UV et en absence du catalyseur est faible. Cette figure montre également qu'après 100 minutes d'irradiation, le BM se dégrade en présence de ZnO 1%, le taux de dégradation atteint 98%, pour ce même temps d'irradiation, le taux de dégradation est de 93.85% en présence de ZnO pur, de 93% en présence de ZnO 3% et de 70.82 % en présence de ZnO 5%.

L'amélioration de l'activité photocatalytique de ZnO 1% par rapport à celle de ZnO pur peut être expliquée par le fait que ZnO 1% est le catalyseur qui absorbe le plus dans le domaine ultraviolet.

ZnO dopé à 3% présente une activité similaire à celle de ZnO pur. La diminution de taux de dégradation pour ZnO 5% peut être expliquée par le fait qu'à une concentration de Mn supérieure à la valeur optimale, la distance moyenne des porteurs piégés diminue, et les sites du dopant Mn peuvent agir comme un centre de recombinaison efficace réduisant ainsi l'activité photocatalytique [Yang et al., 2013].

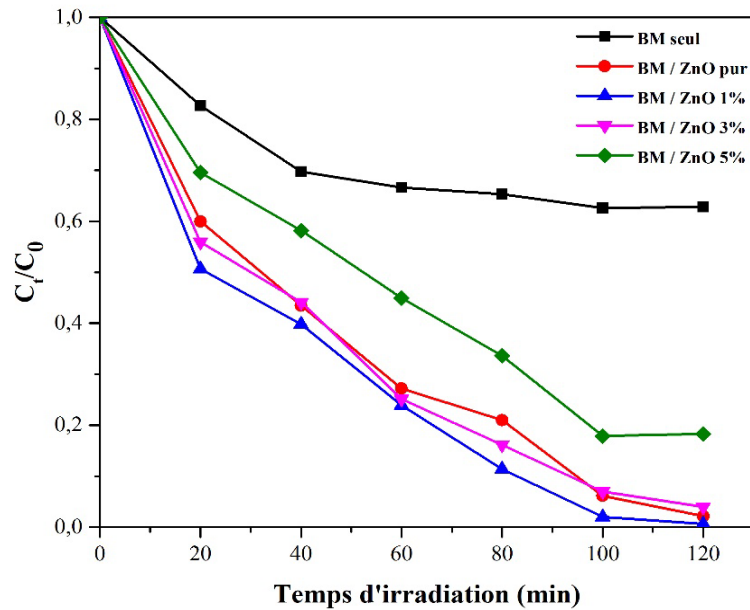


Figure III.7 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation UV en absence et en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% (pH = 6.73, V = 100 mL, [BM]₀ = 10 mg/L, m_{catalyseur} = 0.1 g)

III.2.2 Photodégradation de bleu de méthylène par le rayonnement solaire

La figure III.8 représente la dégradation de bleu de méthylène sans catalyseur sous rayonnement solaire. Selon la figure, on remarque une légère diminution de l'intensité des pics ce qui implique une faible dégradation du colorant. On peut conclure que les rayonnements solaires seuls sont insuffisants pour une dégradation totale de bleu de méthylène.

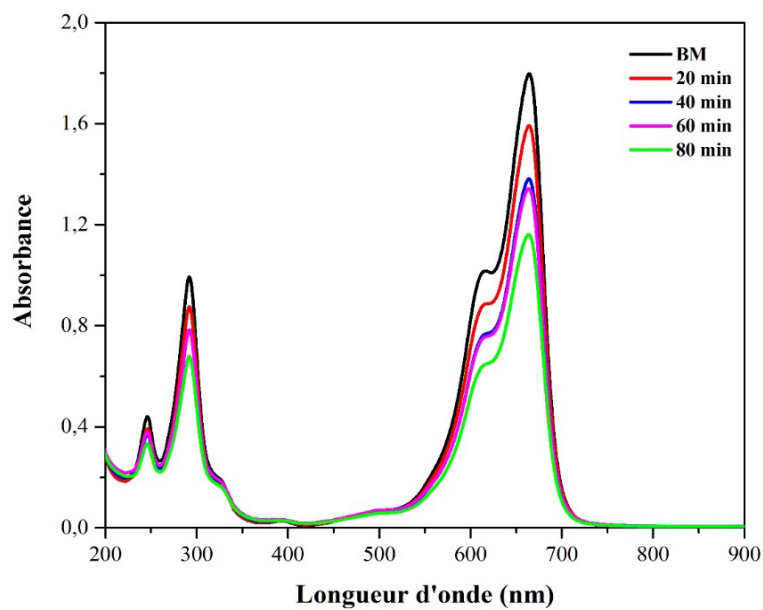


Figure III.8 : Dégradation de BM seul sous rayonnement solaire

Les figures III.9 représentent la dégradation de bleu de méthylène en présence des catalyseurs ZnO pur et ZnO dopé au manganèse avec différents pourcentages (1% ,3% et 5%) sous rayonnement solaire.

En comparant l'activité photocatalytique des catalyseurs dopés avec celle de ZnO pur, on constate que l'activité de ZnO 1% s'est améliorée, alors que ZnO 3% et ZnO 5% présentent des activités similaires à celle de ZnO pur.

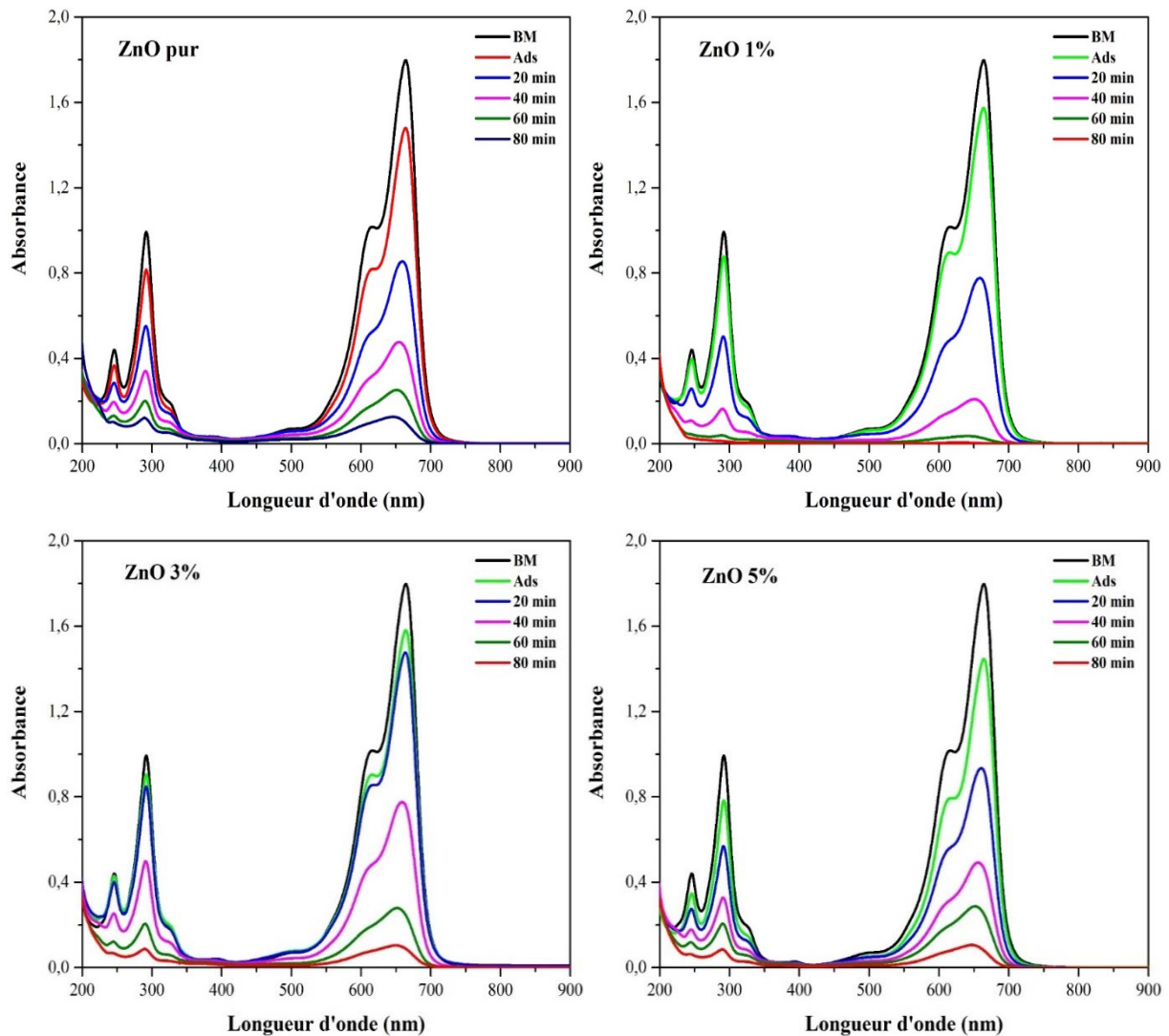


Figure III.9 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du colorant BM en fonction du temps d'irradiation solaire (pH = 6.73, V = 100 mL, [BM]₀ = 10 mg/L, m_{catalyseur} = 0.1 g)

La figure III.10 représente les résultats de la dégradation de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation solaire en absence et en présence des catalyseurs. La figure montre que tous les catalyseurs sont actifs sous irradiation solaire.

Le dopage avec 1% de Mn améliore l'activité photocatalytique de ZnO, après 80 minutes d'irradiation solaire, 99,72% de BM ont été dégradé par rapport aux nanoparticules de ZnO pur qui n'ont pu dégrader que 92% du MB. Ce résultat peut refléter le rôle du dopage au Mn dans l'activité photocatalytique, le dopage avec 1% de Mn^{2+} a provoqué le rétrécissement de la bande interdite du ZnO et a déplacé l'absorption optique vers la région visible [Achouri et al., 2016].

La non amélioration de taux de dégradation de ZnO 3% et ZnO 5% par rapport à ZnO pur peut être attribuée à la concentration élevée de Mn^{2+} , dans ce cas, les ions Mn^{2+} préfèrent réagir plus facilement avec l'oxygène du réseau pour former les espèces MnO_x au lieu de se substituer aux ions Zn^{2+} [Ullah & Dutta, 2008]. La formation de MnO_x augmente la bande interdite du ZnO dopé au Mn et réduit l'activité photocatalytique sous la lumière solaire.

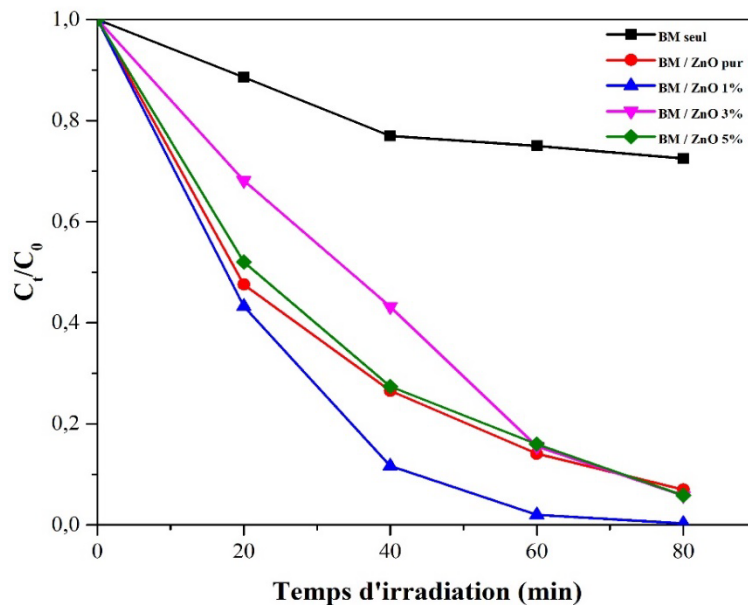


Figure III.10 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation solaire en absence et en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% (pH = 6.73, V = 100 mL, $[BM]_0 = 10$ mg/L, $m_{\text{catalyseur}} = 0.1$ g)

III.3 Effet de quelques paramètres sur la photodégradation de BM par ZnO 1% sous irradiation solaire

Les résultats précédents ont révélé que les nanoparticules de ZnO 1% sont les plus efficaces pour la photodégradation de BM sous irradiation solaire, pour cela, l'effet du pH, l'effet de la concentration initiale en colorant, le mécanisme de photodégradation et la stabilité de catalyseur ont été étudié uniquement pour ZnO 1%.

III.3.1 Effet du pH sur la photodégradation de BM par ZnO 1%

La charge du catalyseur, la position des bandes de valence et de conduction, ainsi que la formation de radicaux hydroxyles, les caractéristiques des eaux usées des industries textiles et la taille du catalyseur sont toutes influencées par le pH. Par conséquent, le pH de la solution de colorant est un facteur important dans les processus de photodégradation. La figure III.11 montre le taux d'élimination de colorant BM par ZnO 1% à différents pH (2, 4, 6.73 (pH de la solution), 8, 10) sous irradiation solaire.

La figure montre qu'il existe un lien important entre la dégradation du colorant et le pH de la solution. D'après les résultats, près de 45 % du colorant se dégrade à pH 2, ce faible taux est dû à la photodissolution du photocatalyseur ZnO 1% [Chanu et al., 2019].

L'efficacité de la dégradation augmente avec l'augmentation du pH de 4 à 10, les taux de dégradation pour les valeurs de pH 4, 6.73, 8 et 10 sont respectivement 98%, 96 %, 97 % et 99 %. L'augmentation observée du pourcentage de décoloration peut être attribuée à la forte hydroxylation de la surface du catalyseur [Ashebir et al., 2018]. La concentration d'ions hydroxyle à la surface du catalyseur augmente et le pourcentage de décoloration photocatalytique s'améliore.

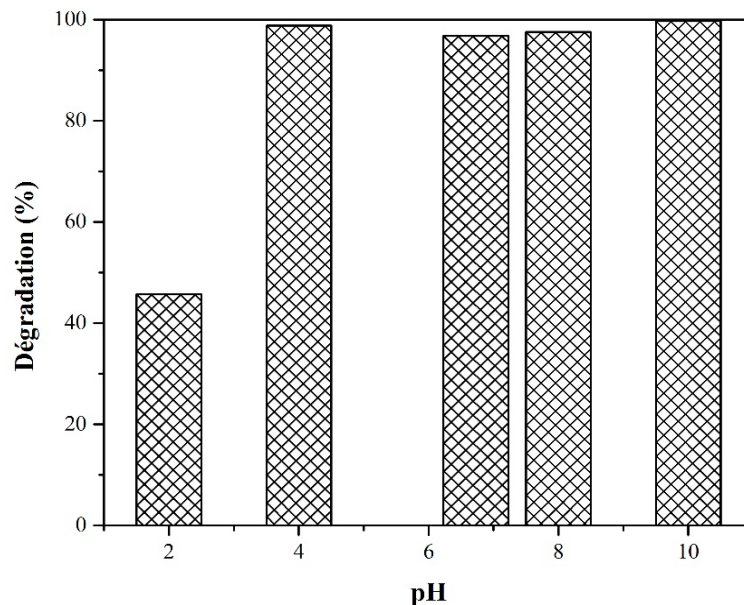


Figure III.11 : Effet du pH sur la photodégradation de BM par ZnO 1% sous rayonnement solaire ($V = 100$ mL, $[BM]_0 = 10$ mg/L, $m_{ZnO\ 1\%} = 0.1$ g, $t_{irradiation} = 80$ min)

III.3.2 Effet de la concentration sur la photodégradation de BM par ZnO 1%

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant BM sur l'activité photocatalytique de ZnO 1%, la concentration initiale du BM a été variée de 10 à 50 mg/L. Les résultats de la

comparaison des taux d'élimination de BM après 80 minutes d'irradiation sous lumière solaire sont donnés par la figure III.12.

Le graphe montre que le taux de dégradation demeure stable pour les concentrations 10, 20 et 30 mg/L. Au-delà de cette concentration, le taux de dégradation commence à décroître progressivement. Le taux d'élimination de BM passe de 99.72 à 66.57 % lorsque la concentration varie de 10 à 50 mg/L. Cela s'explique par le fait que plus la concentration initiale du colorant augmente, plus de molécules de colorant sont adsorbées à la surface du photocatalyseur. Étant donné que de nombreux sites actifs étaient occupés par les molécules de colorant, l'adsorption d' O_2 et d' OH^- sur le photocatalyseur diminue, ce qui entraîne une réduction de la génération de radicaux. En outre, les photons ont été bloqués avant d'atteindre la surface du photocatalyseur ; par conséquent, l'adsorption des photons par le photocatalyseur a été réduite [Chen et al. 2017].

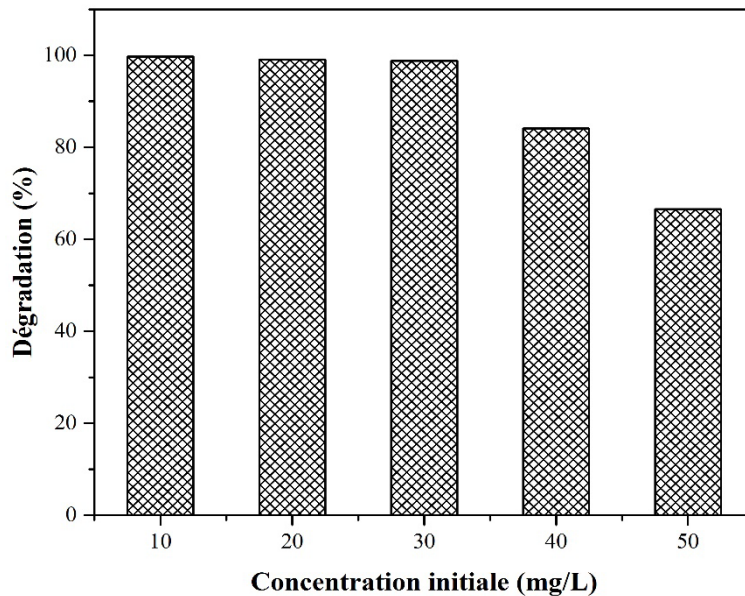


Figure III.12 : Effet de la concentration sur la photodégradation de BM par ZnO 1% sous rayonnement solaire (pH = 6.73, V = 100 mL, $m_{ZnO\ 1\%} = 0.1\ g$, $t_{irradiation} = 80\ min$)

III.3.3 Mécanisme de la photodégradation du BM par ZnO 1%

La réaction photocatalytique comprend généralement la photoexcitation, la séparation et la migration des charges, ainsi que des réactions d'oxydo-réduction en surface [Chen et al. 2017]. Les espèces réactives générées pendant l'illumination des photocatalyseurs sont h^+ , $\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$ et les électrons. Pour comprendre le mécanisme de dégradation de BM par le ZnO 1% sous irradiation solaire, il est nécessaire de détecter les espèces réactives qui jouent un rôle majeur dans le processus de dégradation photocatalytique. Pour cela, nous avons ajouté le propanol-2, l'acide ascorbique, l'oxalate d'ammonium et le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ pour

piéger les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$, les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$, les trous (h^+) et les électrons [Chen et al. 2017 ; Geldasa et al., 2023 ; Akir et al., 2017] respectivement. La figure III.13 montre l'impact de ces accepteurs sur la photodégradation du colorant MB par ZnO 1%. La figure montre que la diminution du taux d'élimination en présence des accepteurs se fait dans l'ordre suivant : propanol-2 > $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ > acide ascorbique > oxalate d'ammonium

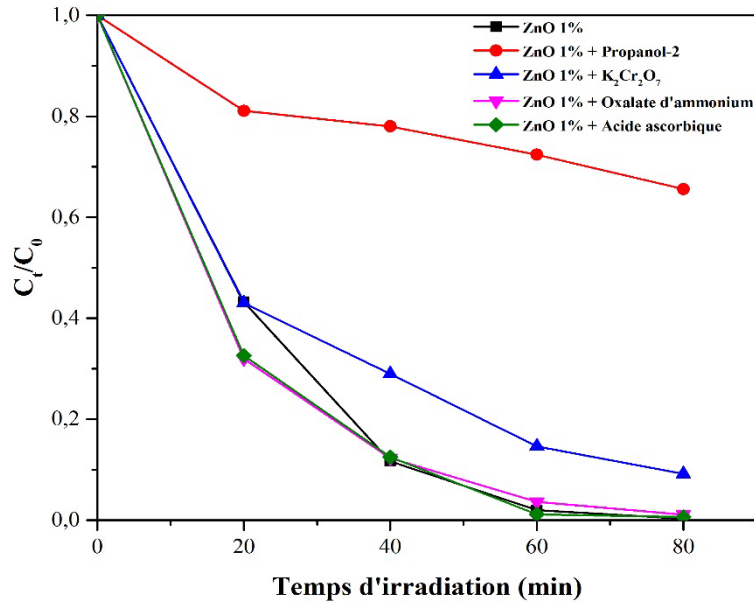


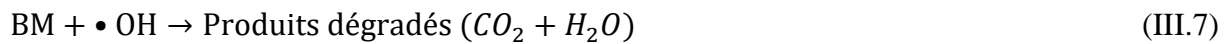
Figure III.13 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation solaire par ZnO 1% en présence des accepteurs des radicaux hydroxyles et peroxydes, des lacunes électroniques et des électrons photogénérés (pH = 6.73, V = 100 mL, $[\text{BM}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $m_{\text{ZnO } 1\%} = 0.1 \text{ g}$)

Les résultats mentionnés dans le tableau III.2 montrent qu'en absence des accepteurs, le taux de dégradation de BM par ZnO 1% après 80 minutes d'irradiation est de 99.72%. Cependant, en présence du propanol-2, d'acide ascorbique, d'oxalate d'ammonium et de dichromate de potassium, les taux de photodégradation sont 27.56 %, 99.39 %, 98.92 % et 90.77 %, respectivement. Par conséquent, les espèces actives majeurs dans le processus de la photodégradation de BM par ZnO 1% sous irradiation de la lumière solaire sont les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).

Tableau III.2 : Pourcentages de dégradation de BM en présence des différents accepteurs

	ZnO 1%	ZnO 1% + propanol-2	ZnO 1% + acide ascorbique	ZnO 1% + oxalate d'ammonium	ZnO 1% + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
% de dégradation	99.72	27.56	99.39	98.92	90.77

Le processus de la réaction de photocatalytique de BM par ZnO 1% peut être expliqué par les réactions suivantes :



III.3.4 Stabilité des nanoparticules de ZnO 1%

En plus des propriétés photocatalytiques, la stabilité des photocatalyseurs est importante dans les processus à grande échelle. Par conséquent, pour étudier la stabilité de photocatalyseur ZnO 1%, des expériences de recyclage du ZnO 1% pour la dégradation photocatalytique de BM sous irradiation solaire ont été réalisées et les résultats sont présentés par la figure III.14.

Le photocatalyseur a été recueilli après chaque cycle par décantation, l'échantillon a ensuite été réutilisé pour la dégradation suivante. Comme on peut le voir, le taux d'élimination de BM a diminué de 99.72 à 97.76 après six cycles. L'activité photocatalytique du ZnO 1% ne diminue que très peu, en raison de la perte inévitable de photocatalyseur au cours des cycles. Par conséquent, le photocatalyseur ZnO 1% conserve une activité photocatalytique élevée et une grande stabilité sous irradiation solaire pendant une longue période.

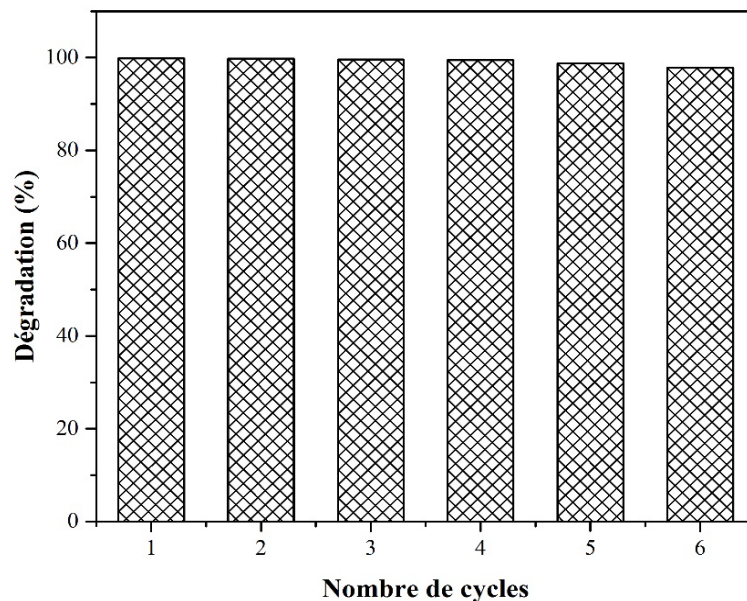


Figure III.14 : Stabilité des nanoparticules de ZnO 1% (pH = 6.73, V = 100 mL, [BM]₀ = 10 mg/L, m_{ZnO 1%} = 0.1 g, t = 80 min)

III.4 Cinétique de la photodégradation de BM sous rayonnement UV et solaire

Le modèle cinétique pseudo premier ordre est utilisé pour étudier la dégradation photocatalytique du colorant BM. La représentation graphique des formes linéaires pour la dégradation de BM par les quatre catalyseurs sous irradiation UV et solaire est donnée respectivement par les figures III.15 (a) et III.15 (b).

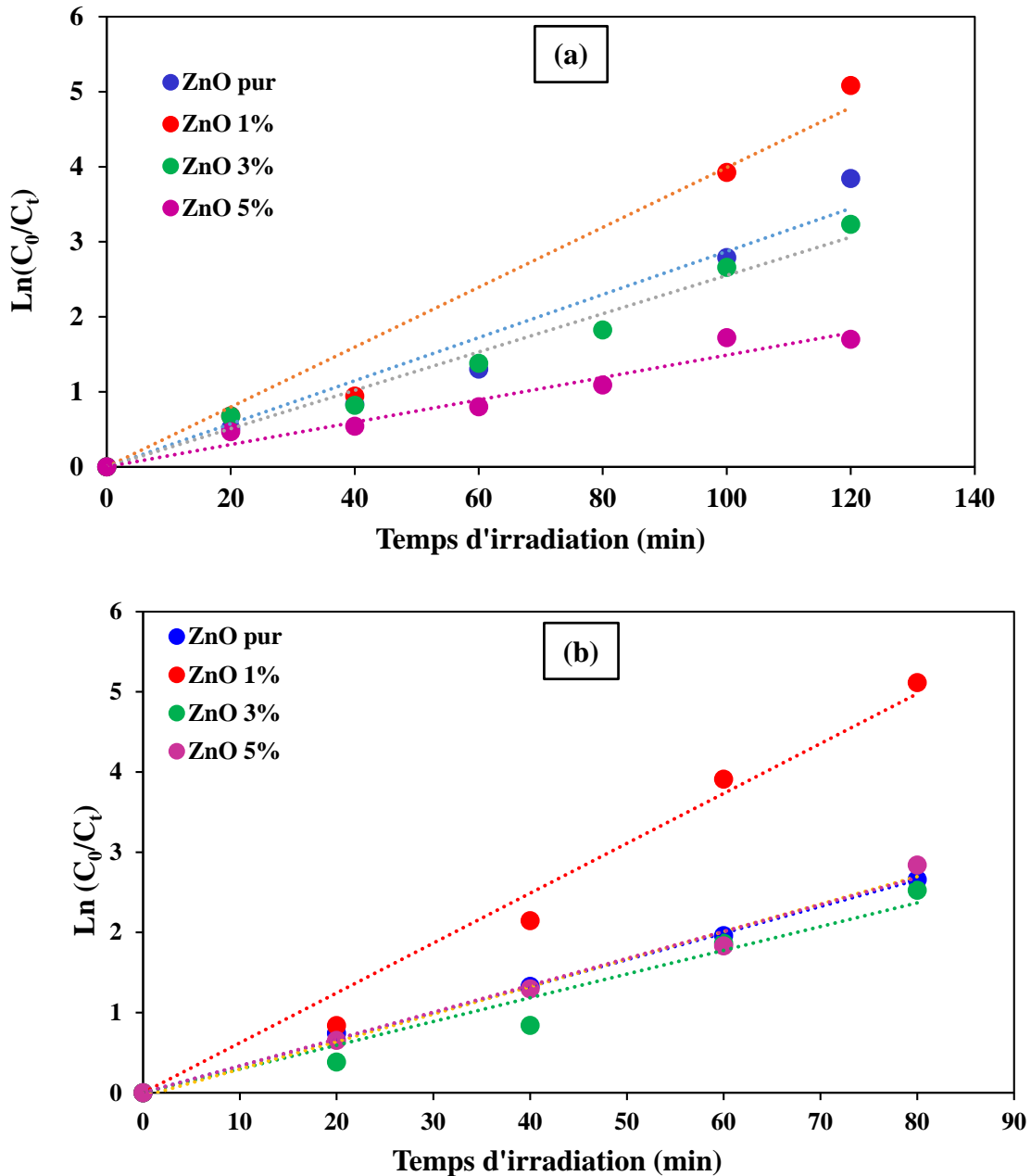


Figure III.15 : Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction de dégradation de BM en présence de ZnO pur, ZnO 1%, ZnO 3% et ZnO 5% sous irradiation UV (a) et solaire (b) (pH = 6.73, V = 100 mL, $[BM]_0 = 10$ mg/L, $m_{ZnO\ 1\%} = 0.1$ g)

Les coefficients de corrélation et les constantes de vitesse sont regroupés dans le tableau III.3, la constante de vitesse la plus élevée signifie un meilleur taux de dégradation par rapport à la constante de vitesse la plus faible. Les valeurs des coefficients de détermination sont tous supérieures à 0.95, cela indique que la cinétique de photodégradation suit fortement le modèle cinétique pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse de dégradation de bleu de méthylène en présence des quatre catalyseurs sous rayonnements solaire sont plus élevées que celles obtenues sous irradiation UV. Le catalyseur ZnO 1% présente les constantes de vitesse les plus élevées, cela confirme les résultats trouvés précédemment et que ce catalyseur est le plus efficace pour la photodégradation de BM sous irradiation UV et solaire.

Tableau III.3 : Constantes de vitesse de dégradation de BM en présence des différents photocatalyseurs sous irradiation UV et solaire

	Irradiation UV		Irradiation solaire	
	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} (min^{-1})	R^2
ZnO pur	0.0287	0.9734	0.0332	0.9983
ZnO 1%	0.0399	0.959	0.0622	0.9814
ZnO 3%	0.0255	0.9773	0.0296	0.9558
ZnO 5%	0.0149	0.9547	0.0335	0.9875

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons examiné l'impact du dopage au manganèse sur les caractéristiques photocatalytiques de l'oxyde de Zinc. ZnO pur et dopé avec différents pourcentages de manganèse (1%, 3% et 5%) ont été synthétisées en utilisant la méthode de synthèse assistée par micro-ondes. Ces photocatalyseurs sont ensuite utilisés pour la photodégradation de polluant organique bleu de méthylène sous irradiation artificielle (UV) et naturelle (lumière solaire).

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser les photocatalyseurs synthétisés, à savoir la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à balayage. L'analyse UV-visible, a permis de mettre en évidence l'absorption des différents catalyseurs dans les domaines UV et visible, cette analyse a montré que le dopage par Mn a fait diminuer l'énergie de gap de ZnO 1% par rapport à ZnO pur.

Les tests de photodégradation du bleu de méthylène en présence des différents catalyseurs sous rayonnement UV et solaire montrent que le ZnO dopé avec 1% de Mn présente la meilleure activité photocatalytique par rapport à ZnO pur, ZnO 3% et ZnO 5%. L'activité photocatalytique de ZnO 1% est meilleur sous irradiation solaire. Un taux de photodégradation de 99 % est atteint après 80 min d'irradiation sous lumière solaire, ce même taux est observé après 120 min d'irradiation sous lumière UV.

L'étude de l'effet du pH sur la photodégradation de BM par ZnO 1% a révélé que la dégradation de BM est favorable au-delà de pH 4. L'augmentation de la concentration initiale de BM diminue le taux de dégradation.

Le catalyseur ZnO 1% a été recyclé avec succès durant six cycles, cela suggère que ce matériau est stable pendant le processus de photodégradation.

Les cinétiques de photodégradation de BM sous irradiation UV et solaire par les quatre catalyseurs sont bien décrites par le modèle du pseudo-premier ordre. ZnO 1% possède les constantes de vitesse apparentes les plus élevées.

Les espèces actives majeurs dans le processus de la photodégradation de BM par ZnO 1% sous irradiation de la lumière solaire sont les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aadnan, I., Zegaoui, O., El Mragui, A., Daou, I., Moussout, H., & Esteves da Silva, J. C. (2022). Structural, optical and photocatalytic properties of Mn Doped ZnO nanoparticles used as photocatalysts for Azo-dye degradation under visible light. *Catalysts*, 12(11), 1382.
- Abd-Elhamid, A. I., Emran, M., El-Sadek, M. H., El-Shanshory, A. A., Soliman, H. M., Akl, M. A., & Rashad, M. (2020). Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw. *Applied Water Science*, 10, 1-11.
- Abdelrahman, E. A., Hegazey, R. M., & El-Azabawy, R. E. (2019). Efficient removal of methylene blue dye from aqueous media using Fe/Si, Cr/Si, Ni/Si, and Zn/Si amorphous novel adsorbents. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5301-5313.
- Achouri, F., Corbel, S., Balan, L., Mozet, K., Girot, E., Medjahdi, G., ... & Schneider, R. (2016). Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. *Materials & Design*, 101, 309-316.
- Adegoke, K. A., Iqbal, M., Louis, H., & Bello, O. S. (2019). Synthesis, characterization and application of CdS/ZnO nanorod heterostructure for the photodegradation of Rhodamine B dye. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(2), 329-336.
- Ahmed, M. J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 89-99.
- Akir, S., Hamdi, A., Addad, A., Coffinier, Y., Boukherroub, R., & Omrani, A. D. (2017). Facile synthesis of carbon-ZnO nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 400, 461-470.
- Akram, R., Fatima, A., Almohaimeed, Z. M., Farooq, Z., Qadir, K. W., & Zafar, Q. (2023). Photocatalytic Degradation of Methyl Green Dye Mediated by Pure and Mn-Doped Zinc Oxide Nanoparticles under Solar Light Irradiation. *Adsorption Science & Technology*, 2023.
- Arias Arias, F., Guevara, M., Tene, T., Angamarca, P., Molina, R., Valarezo, A., ... & Caputi, L. S. (2020). The adsorption of methylene blue on eco-friendly reduced graphene oxide. *Nanomaterials*, 10(4), 681.
- Siddeeg, S. M., Tahoona, M. A., Mnif, W., & Ben Rebah, F. (2019). Iron oxide/chitosan magnetic nanocomposite immobilized manganese peroxidase for decolorization of textile wastewater. *Processes*, 8(1), 5.
- Ashebir, M. E., Tesfamariam, G. M., Nigussie, G. Y., & Gebreab, T. W. (2018). Structural, optical, and photocatalytic activities of Ag-doped and Mn-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
- Boukhessaim, S., Gacem, A., Khan, S. H., Amari, A., Yadav, V. K., Harharah, H. N., ... & Jeon, B. H. (2022). Emerging trends in the remediation of persistent organic pollutants using nanomaterials and related processes: A review. *Nanomaterials*, 12(13), 2148.
- Bouras, H. D., Isik, Z., Arıkan, E. B., Yeddou, A. R., Bouras, N., Chergui, A., ... & Dizge, N. (2021). Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses. *International Journal of Environmental Studies*, 78(3), 365-381.
- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K., & Wang, S. (2017). A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical engineering journal*, 310, 537-559.
- Chanu, L. A., Singh, W. J., Singh, K. J., & Devi, K. N. (2019). Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. *Results in Physics*, 12, 1230-1237.
- Chebli, D. (2018). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique (Doctoral dissertation).

- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570.
- Chen, X., Wu, Z., Liu, D., & Gao, Z. (2017). Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale research letters*, 12, 1-10.
- Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., Cui, Z., Si, J., Wang, Q., ... & Turng, L. S. (2020). Highly efficient removal of methylene blue dye from an aqueous solution using cellulose acetate nanofibrous membranes modified by polydopamine. *ACS omega*, 5(10), 5389-5400.
- Contreras, M., Grande-Tovar, C. D., Vallejo, W., & Chaves-López, C. (2019). Bio-removal of methylene blue from aqueous solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A. *Water*, 11(2), 282.
- Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D., & Portela, R. (Eds.). (2013). Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications (Vol. 71). London: Springer.
- Danish, M. S. S., Estrella, L. L., Alemaida, I. M. A., Lisin, A., Moiseev, N., Ahmadi, M., ... & Senjyu, T. (2021). Photocatalytic applications of metal oxides for sustainable environmental remediation. *Metals*, 11(1), 80.
- Dao, H. M., Whang, C. H., Shankar, V. K., Wang, Y. H., Khan, I. A., Walker, L. A., ... & Jo, S. (2020). Methylene blue as a far-red light-mediated photocleavable multifunctional ligand. *Chemical Communications*, 56(11), 1673-1676.
- Derakhshan, Z., Baghapour, M. A., Ranjbar, M., & Faramarzian, M. (2013). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone : kinetics and equilibrium studies.
- Ebi, O. E., Taiwo, A. F., & Folorunsho, A. T. (2018). Kinetic modelling of the biosorption of methylene blue onto wild melon (*Lagenariasphaerica*). *American Journal of Chemical Engineering*, 6(6), 126-134.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760.
- Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W., Andoshe, D. M., Tegegne, N. A., & Hone, F. G. (2023). Facile synthesis of different metals doped α -PbO nanoparticles for photocatalytic degradation of Methylene Blue dye. *Physica Scripta*, 98(6), 065701.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Islam, M. R., Saiduzzaman, M., Nishat, S. S., Kabir, A., & Farhad, S. F. U. (2021). Synthesis, characterization and visible light-responsive photocatalysis properties of Ce doped CuO nanoparticles: a combined experimental and DFT+ U study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 617, 126386.
- Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties, and applications. Elsevier.
- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., & Mastuli, M. S. (2020). Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal : a comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Taibah University for Science*, 14(1), 305-313.
- Kahlert, H., Meyer, G., & Albrecht, A. (2016). Colour maps of acid–base titrations with colour indicators: how to choose the appropriate indicator and how to estimate the systematic titration errors. *ChemTexts*, 2, 1-28.

- Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R., Gomathisankar, P., & Manikandan, G. (2010). Enhanced phenol-photodegradation by particulate semiconductor mixtures : interparticle electron-jump. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 799-806.
- Khalid, A., Ahmad, P., Khan, A., Muhammad, S., Khandaker, M. U., Alam, M. M., ... & Emran, T. B. (2022). Effect of Cu doping on ZnO nanoparticles as a photocatalyst for the removal of organic wastewater. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022.
- Khalifa, Z. S., Shaban, M., & Ahmed, I. A. (2023). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Methylene Blue Dyes by Engineering the Surface Nano-Textures of TiO₂ Thin Films Deposited at Different Temperatures via MOCVD. *Molecules*, 28(3), 1160.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., ... & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242.
- Kim, N. H., & Kim, H. W. (2004). Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering. *Materials Letters*, 58(6), 938-943.
- Klingshirn, C. F., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. (2010). Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications.
- Kumar, P., & Pandey, P. C. (2016). Investigations on absorption, photoluminescence and magnetic properties of ZnO: Co nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80, 342-352.
- Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2012). Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. *Desalination and Water Treatment*, 41(1-3), 131-169.
- Landi Jr, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid state communications*, 341, 114573.
- Lee, S. K., & Mills, A. (2004). Detoxification of water by semiconductor photocatalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(2), 173-187.
- Lin, J., Luo, Z., Liu, J., & Li, P. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87, 24-31.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- Lo, J. C., Darracq, M. A., & Clark, R. F. (2014). A review of methylene blue treatment for cardiovascular collapse. *The Journal of emergency medicine*, 46(5), 670-679.
- Lu, G., Nagbanshi, M., Goldau, N., Mendes Jorge, M., Meissner, P., Jahn, A., ... & Mueller, O. (2018). Efficacy and safety of methylene blue in the treatment of malaria: a systematic review. *BMC medicine*, 16(1), 1-16.
- Lv, X., Lam, F. L. Y., & Hu, X. (2022). A review on bismuth oxyhalide (BiOX, X= Cl, Br, I) based photocatalysts for wastewater remediation. *Frontiers in Catalysis*, 2, 839072.
- Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- Marimuthu, M., Praveen Kumar, B., Mariya Salomi, L., Veerapandian, M., & Balamurugan, K. (2018). Methylene blue-fortified molybdenum trioxide nanoparticles: harnessing radical scavenging property. *ACS applied materials & interfaces*, 10(50), 43429-43438.
- Medhi, R., Marquez, M. D., & Lee, T. R. (2020). Visible-light-active doped metal oxide nanoparticles: review of their synthesis, properties, and applications. *ACS Applied Nano Materials*, 3(7), 6156-6185.

- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- Mills, A., & Lee, S. K. (2002). A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 152(1-3), 233-247.
- Mondal, S., Reyes, M. E. D. A., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC advances*, 7(14), 8633-8645.
- Moorthy, A. K., Rathi, B. G., Shukla, S. P., Kumar, K., & Bharti, V. S. (2021). Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 82, 103552.
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2008). *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons.
- Muthukumaran, M., Gnanamoorthy, G., Prasath, P. V., Abinaya, M., Dhinakaran, G., Sagadevan, S., ... & Venkatachalam, K. (2020). Enhanced photocatalytic activity of Cuprous Oxide nanoparticles for malachite green degradation under the visible light radiation. *Materials Research Express*, 7(1), 015038.
- Nedu, M. E., Tertis, M., Cristea, C., & Georgescu, A. V. (2020). Comparative study regarding the properties of methylene blue and proflavine and their optimal concentrations for in vitro and in vivo applications. *Diagnostics*, 10(4), 223.
- Nirmala, M., Nair, M. G., Rekha, K., Anukaliani, A., Samdarshi, S., & Nair, R. G. (2010). Photocatalytic activity of ZnO nanopowders synthesized by DC thermal plasma. *Afr. J. Basic Appl. Sci*, 2(5-6), 161-166.
- Oz, M., Lorke, D. E., Hasan, M., & Petroianu, G. A. (2011). Cellular and molecular actions of methylene blue in the nervous system. *Medicinal research reviews*, 31(1), 93-117.
- Pandey, S., Do, J. Y., Kim, J., & Kang, M. (2020). Fast and highly efficient removal of dye from aqueous solution using natural locust bean gum based hydrogels as adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 60-75.
- Pasquarelli, R. M., Ginley, D. S., & O'Hayre, R. (2011). Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5406-5441.
- Pomicpic, J., Dancel, G. C., Cabalar, P. J., & Madrid, J. (2020). Methylene blue removal by poly (acrylic acid)-grafted pineapple leaf fiber/polyester nonwoven fabric adsorbent and its comparison with removal by gamma or electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 172, 108737.
- Rekha, K., Nirmala, M., Nair, M. G., & Anukaliani, A. (2010). Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles. *Physica B : Condensed Matter*, 405(15), 3180-3185.
- Rodriguez, J. (2013). *Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- Saad, M. E. K., Mnasri, N., Mhamdi, M., Chafik, T., Elaloui, E., & Moussaoui, Y. (2015). Removal of methylene blue onto mineral matrices. *Desalination and Water Treatment*, 56(10), 2773-2780.
- Sagadevan, S., Alshahateet, S. F., Lett, J. A., Fatimah, I., Sivasankaran, R. P., Sibhatu, A. K., ... & Soga, T. (2023). Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye over Ag₂O nanoparticles under solar light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, 148, 110288.
- Saha, B., Chowdhury, S., Sanyal, D., Chattopadhyay, K., & Suresh Kumar, G. (2018). Comparative study of toluidine blue O and methylene blue binding to lysozyme and their inhibitory effects on protein aggregation. *ACS omega*, 3(3), 2588-2601.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2-19.

- Sarantopoulos, C. (2007). Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux (Doctoral dissertation).
- Soni, B. H., Deshpande, M. P., Bhatt, S. V., Garg, N., Pandya, N. N., & Chaki, S. H. (2013). Influence of Mn doping on optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by microwave irradiation. *Journal of Optics*, 42, 328-334.
- Sun, L., Hu, D., Zhang, Z., & Deng, X. (2019). Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(23), 4773.
- Tanaka, K., Calanag, R. C. R., & Hisanaga, T. (1999). Photocatalyzed degradation of lignin on TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 138(2-3), 287-294.
- Tayade, R. J., Surolia, P. K., Kulkarni, R. G., & Jasra, R. V. (2007). Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(6), 455.
- Ullah, R., & Dutta, J. (2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous materials*, 156(1-3), 194-200.
- Vogel, D., Krüger, P., & Pollmann, J. (1995). Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52(20), R14316.
- Yang, Y., Li, Y., Zhu, L., He, H., Hu, L., Huang, J., ... & Ye, Z. (2013). Shape control of colloidal Mn doped ZnO nanocrystals and their visible light photocatalytic properties. *Nanoscale*, 5(21), 10461-10471.
- Zaviska, F. (2009). Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants (Doctoral dissertation, Université du Québec à Montréal-Institut National de la Recherche Scientifique, Eau Terre Environnement).
- Zhang, Y., Chen, Z., Liu, S., & Xu, Y. J. (2013). Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide/ZnO composites for degradation of organic dyes and reduction of Cr (VI) in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 598-607.

Résumé

Dans cette présente étude, nous avons synthétisé des poudres de ZnO pur et dopées au manganèse avec différents pourcentages (1%, 3% et 5%) en utilisant la méthode de synthèse assistée par micro-ondes. Les photocatalyseurs synthétisés ont été analysés par différentes méthodes de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à balayage. L'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés a été évaluée en mesurant la dégradation du bleu de méthylène sous rayonnements UV artificiels et rayonnement naturels solaire. Les résultats ont montré que le ZnO dopé avec 1% de Mn présente une activité photocatalytique supérieure aux autres photocatalyseurs. De plus, l'utilisation de l'énergie solaire conduit à une photodégradation plus efficace comparé à l'énergie artificielle. L'étude cinétique a montré que la photodégradation du bleu de méthylène par les quatre catalyseurs est bien décrite par le modèle du pseudo-premier ordre. Le pourcentage de dégradation de BM par ZnO 1% diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Le photocatalyseur ZnO 1% est photostable pendant six cycles de régénération.

Mots clés : ZnO dopé au manganèse, colorant bleu de méthylène, activité photocatalytique

Abstract

In the present study, we synthesized pure and manganese-doped ZnO powders with different percentages (1%, 3% and 5%) using the microwave-assisted synthesis method. The synthesized photocatalysts were analyzed by various characterization methods such as infrared spectroscopy, UV-visible spectroscopy and scanning electron microscopy. The photocatalytic activity of the synthesized catalysts was evaluated by measuring the degradation of methylene blue under artificial UV and natural solar radiation. The results showed that ZnO doped with 1% Mn exhibited higher photocatalytic activity than other photocatalysts. In addition, the use of solar energy led to more efficient photodegradation compared with artificial energy. The kinetic study showed that photodegradation of methylene blue by all four catalysts is well described by the pseudo-first-order model. The percentage of BM degradation by ZnO 1% decreases with increasing initial dye concentration. The 1% ZnO photocatalyst is photostable during six regeneration cycles.

Keywords: manganese doped ZnO, methylene blue dye, photocatalytic activity