

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI, TIZI OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE PHYSIQUE

Présentée par :

IDER Dyhia

SIFOUANE Lynda

Sujet :

*Effet de l'ajout d'un oxydant sur les propriétés
photocatalytiques de ZnO*

Devant le jury d'examen composé de :

M^{me} DEKKAR Sadia	MCB	UMMTO	Présidente
M^{me} BOZETINE Hakima	MCA	UMMTO	Rapporteur
M^{me} BERKANE Nabila	MAB	UMMTO	CO Rapporteur
M^{me} AZIRI Sabrina	MCB	UMMTO	Examinatrice

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le **Bon Dieu**, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie Appliquée et Génie chimique (LCAGC) de l'université **Mouloud MAMMERI** de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **A.CHAOUCHI** à qui nous exprimons notre profonde gratitude.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à **Mme H. BOZETINE**, MCA à l'Université **Mouloud MAMMERIE** de Tizi-Ouzou, d'avoir acceptée de nous encadrée durant la réalisation de cette étude. Sa générosité, son aide, sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion et finaliser ce travail.

Nous tenons à remercier également **Mme N. BERKANE MAB** à l'Université de **Bouira** qui a collaboré de près à la réalisation de ce travail.

Nous sommes très reconnaissantes pour **Mme S. DEKKAR** MCB à l'Université **Mouloud. MAMMERIE** de Tizi-Ouzou pour avoir honoré ce jury, en acceptant sa présidence.

Nous voudrions aussi remercier **Mme S.AZIRI** MCB à l'Université **Mouloud. MAMMERIE** de Tizi-Ouzou, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner notre travail.

Nos remerciements vont également à **Mme D.ALLAM**, pour son attention tout au long de notre travail au laboratoire, son soutien et son aide précieuse qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Enfin, nous n'oublions jamais de remercier d'une façon particulière **Tous (famille et amis)** ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

A ma mère pour ses sacrifices et son amour inconditionnel

A ma famille, qui a toujours cru en moi

A mes amis, pour leur soutien

A tous ceux qui m'ont encouragés de prêt ou de loin

Lynda

Table des matières

Chapitre I : Partie bibliographique

Introduction.....	1
I.1. Pollution	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Pollution de l'eau	4
I.1.3. Classification de la pollution selon le type de polluant.....	4
a- Pollution par les métaux lourds	5
b- Pollution par les substances organiques	5
I.1.4. Les colorants	5
I.1.4.1. Utilisation et application des colorants	6
I.1.4.2. Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine	6
I.1.4.3. Procédés de traitement des colorants	6
I.1.5. Procédés d'oxydation avancées (POA)	7
I.1.5.1. Ozonation(O_3)	8
I.1.5.2. Peroxonation (H_2O_2 / O_3)	9
I.1.5.3. Procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	9
I.1.5.3. Procédé photochimique homogène	6
a- Photolyse de l'ozone (O_3 / UV)	10
b- Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 / UV)	10
c- Photo-Peroxonation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)	10

d- Photocatalyse homogène (système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) : procédé photo-Fenton.....	11
I.1.6.5.Procédé Electro-Fenton.....	11
I.1.6.6. La photocatalyse hétérogène	12
a- Définition	12
b- Principe de la photocatalyse	12
c- Principaux paramètres influençant la photocatalyse.....	13
d) Types de photocatalyseurs.....	15
I.2. Généralités sur ZnO.....	16
I.2.1. Définition.....	16
I.2.2.Propriétés de ZnO	16
I.2.2.1.Propriétés cristallographique	16
I.2.2.2. Propriétés électriques.....	17
I.2.2.3. Propriétés optiques	19
I.2.2.4. Propriétés piézoélectriques	19
I.2.2.5. Propriétés photocatalytiques	19
I.2.3. Méthodes de synthèses des nanostructures de ZnO.....	19
I.2.3.1 Méthodes physiques	20
I.2.3.2. Méthodes chimiques	20
I.2.4. Applications des nanostructures de ZnO.....	20

Chapitre II : Matériel et méthodes

II-1. Méthode de synthèse	22
II-2. Synthèse de ZnO pur.....	22
II-2-1. Réactifs utilisés	22
II-2-2. Mode opératoire.....	22

II-3. Application à la photocatalyse	23
II-3-1. Colorant étudié	23
II-3-2. Préparation des solutions.....	25
a- Solution de (MB)	25
b- Solutions de $K_2S_2O_8$	25
II.3.3. La longueur d'onde d'absorption de bleu de méthylène.....	25
II.3.3. Test photocatalytique.....	26
II.3.4. Calcul de taux de dégradation.....	26
II.3.5. Cinétique de dégradation.....	27
II.4 .Techniques de caractérisation.....	28
II.4.1. La spectrophotométrie UV-Visible	28
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
II.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
II.4.4. La diffraction aux rayons X (DRX).....	31

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation de ZnO pur	34
III.1.1. La diffraction aux rayons X (DRX)	34
III.1.2. La microscopie électronique à balayage	35
III.1.3. La spectroscopie Infrarouge	35
III.1.4. La spectroscopie UV-Visible	36
III.1.5. Détermination de l'énergie de gap.....	37
III.2. Résultats des tests photocatalytiques.....	38
III.2.1 . Photodégradation de bleu de méthylène en présence de H_2O_2	39

III.2.2 . Photodégradation de bleu de méthylène en présence de $K_2S_2O_8$	40
III.2.3. Photodégradation de bleu de méthylène en présence de ZnO.....	41
III.2.4. Cinétique de la photodégradation de BM	45
III.2.5. Effet de la concentration de bleu de méthylène.....	46
Conclusion	49
Références bibliographiques	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	7
Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés.....	22
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	24
Tableau III.1 : Constantes de vitesse de dégradation de MB pour les différents systèmes...	46
Tableau III.2 : Pourcentage de dégradation de BM pour les différentes concentrations.....	47

Liste des figures

Figure I.1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	8
Figure I.2 : Processus photocatalytique.....	13
Figure I.3 : Oxydes de zinc : (a) sous forme de poudre et (b) sous forme naturelle.....	16
Figure I.4: Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl, b) Zinc blende, c) Wurtzite.....	17
Figure 1.5 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite).....	17
Figure I.6. (a) : Structure de bande du diagramme d'énergie de ZnO, (b) Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.....	18
Figure II.1 : Micrographie de la poudre de ZnO	23
Figure II.2 : Détermination de la longueur d'onde de MB.....	25
Figure III.3: Schéma du protocole expérimental.....	26
Figure II.4: Principe de la spectrophotométrie UV.....	29
Figure II.5: Photographie de l'appareil UV-Visible.....	29
Figure II.6 : Photographie de l'appareil infrarouge.....	30
Figure II.7 : Photographie de l'appareil MEB.....	31
Figure II.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....	32
Figure III.1 : Spectre de la diffraction des rayons X de ZnO pur.....	34
Figure III.2 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnO pur.....	35
Figure III.3 : Spectre IR de la poudre ZnO pur synthétisée par micro-onde.....	36
Figure III.4 : Spectre UV-visible des nanoparticules de ZnO pur.....	37
Figure III.5 : Le tracer de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour ZnO pur.....	38
Figure III.6 : Dégradation photocatalytique de BM en présence de H_2O_2	39
Figure III.7 : Effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur la dégradation de MB.....	40
Figure III.8: Dégradation photocatalytique de MB en présence de $K_2S_2O_8$	41

Figure III.9 : Décoloration du MB en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV en présence de ZnO.....	42
Figure III.10 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de MB en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) en présence de 50 mg de ZnO.....	42
Figure III.11 : Dégradation de MB en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm), en présence de ZnO pur, ZnO+ H ₂ O ₂ et ZnO+ K ₂ S ₂ O ₈	43
Figure III.12: Photodégradation du bleu de méthylène pour différentes concentrations de K ₂ S ₂ O ₈	45
Figure III.13: Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation de MB en présence de ZnO.....	46
Figure III.14: Cinétique de photodégradation de différentes concentrations de MB en fonction du temps d'irradiation.....	47

De nos jours, la pollution de l'eau est devenue une préoccupation majeure dans le monde en raison de l'augmentation de la population et des activités industrielles. Dans l'environnement aquatique, l'accroissement de ces activités implique toujours une grande pression. Par exemple, le rejet des effluents de colorants organiques toxiques des industries du textile, du papier, de la tannerie et de l'industrie pharmaceutique dans le milieu aquatique sans passer par un système de traitement est une manière inacceptable, car leurs produits de dégradation peuvent être plus toxiques, cancérigènes et mutagènes pour la vie aquatique. Pour cette raison, des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées.

Ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement. Parmi ces procédés, on trouve les procédés d'oxydation avancés (POAs) connus pour leurs potentiels dans le traitement des polluants. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet , ces derniers possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux permettent la minéralisation partielle ou complète de la majorité de polluants organiques et organométalliques.

La photocatalyse est l'un des procédés d'oxydation avancée qui permet la destruction complète des colorants organiques et d'autres molécules toxiques. Ce processus nécessite l'utilisation d'un photocatalyseur. Plusieurs semi-conducteurs tels que, TiO_2 , ZnO , WO_3 , et Fe_2O_3 ont été utilisés.

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur intéressant qui a été largement utilisé en raison de sa large bande interdite (3,37 eV), sa stabilité physique et chimique, son faible coût, sa facilité de préparation et sa capacité d'absorption élevée des rayonnements. Cependant, la recombinaison des porteurs de charges peut diminuer significativement ses performances photocatalytiques. Pour pallier à ce problème, plusieurs stratégies ont été adoptées telles que la fabrication des hétérojonctions, le dopage et l'hybridation avec les nanomatériaux de carbone et les nanoparticules métalliques.

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un oxydant sur l'activité photocatalytique de ZnO . L'étude porte sur la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (MB) par l'oxyde de Zinc, en présence d'un agent oxydant telle que H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Les grands axes de ce travail de recherche se présentent comme suit:

Le premier chapitre sera divisé en deux parties. Dans la première, nous commençons par un aperçu sur la pollution des eaux par les colorants et leurs méthodes d'élimination; ensuite, nous fournissons des informations sur le principe de la photocatalyse hétérogène en indiquant aussi l'influence des différents paramètres opératoires. La deuxième partie de ce chapitre, a pour vocation de nous résumer les propriétés de l'oxyde de (ZnO), ses méthodes de synthèse et mettre en évidence ses différents domaines d'applications.

Le deuxième chapitre traite la partie expérimentale, décrira la méthode réalisation de synthèse de ZnO, les réactifs utilisés, et les méthodes de caractérisation.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus, à savoir, la caractérisation de la poudre de ZnO pur et les tests photocatalytiques en présence des oxydants (H_2O_2 et $K_2S_2O_8$).

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume ainsi les principaux résultats de ce travail.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons donné un petit aperçu sur la pollution des eaux, plus précisément par les colorants et les méthodes d'élimination de ces derniers. La définition de la photocatalyse hétérogène, son principe et quelques paramètres qui influent sur l'activité photocatalytique sont également donnés dans cette partie.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les différentes propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO), que ce soit ses propriétés cristallines, électriques et optiques. Nous avons aussi présenté les méthodes d'élaboration et quelques applications de ce matériau.

I.1. Pollution

I.1.2. Définition

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présente naturellement dans le milieu, qui entraîne une perturbation des écosystèmes. Souvent anthropique, c'est à dire due directement ou indirectement à l'activité humaine. La pollution peut cependant résulter des phénomènes naturels tels qu'une éruption volcanique ou solaire.

I.1.3. Pollution de l'eau

C'est la contamination de l'eau par des corps étrangers tels que : les micro-organismes, les produits chimiques, les déchets industriels ou autres. Ces substances et corps étrangers dégradent la qualité de l'eau et le rendent impropre aux usages souhaités. La pollution de l'eau, des rivières, des lacs et des mers, a plutôt pour origine les rejets domestiques et municipaux (eaux usées), les déchets nucléaires et les rejets industriels, ainsi que le déversement dans les milieux aquatiques d'hydrocarbures de diverses origines (pollution par les hydrocarbures).

I.1.4. Classification de la pollution selon le type de polluant

Un polluant est une substance naturelle ou issue des activités humaines, lorsqu'elle est présentée en quantité très importante dans l'environnement peut avoir des effets nocifs sur les êtres vivants. Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être métalliques ou organiques.

a- Pollution par les métaux lourds

La pollution par les métaux lourds tels que le zinc, le plomb, le cadmium, le cuivre et le fer ne sont pas biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus ils sont continuellement dans les sols et les eaux superficielles par diverses activités : en agriculture par l'application de pesticides ou dans l'industrie métallurgique ou par voie naturelle par ruissellement. Leurs concentrations ne cessent d'augmenter ; se qui a incité l'OMS (organisation mondiale de la santé) à tirer la sonnette d'alarme concernant les rejets de telles espèces dans les effluents industriels.

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la végétation et la santé des êtres humains et des animaux.

b- Pollution par les substances organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc....).

I.1.5. Les colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques capables de colorer une substance de manière durable. Un colorant est un assemblage de groupement chromophores et auxo-chromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc....). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure chimique (classification chimique) ou leurs modes d'application sur les substrats (classification tinctorial). Le classement d'après la structure chimique repose principalement sur la nature du chromophore, on distingue les colorants: azoïque, anthraquinonique, indigoïde,.....etc. La classification par domaine d'application nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture et son affinité pour les diverses fibres, on distingue les colorants : basiques ou cationiques, acide ou anioniques, direct, réactifs.....etc.

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères tel que : la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs et la résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I.1.5.1. Utilisation et application des colorants

Les colorants sont utilisés dans différents domaines d'industries comme : L'industrie textile, l'industrie des matières plastiques (pigments), l'industrie des bâtiments peintures (pigments), l'industrie pharmaceutique (colorants), l'industrie des cosmétiques, l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) et dans l'imprimerie (encre, papier).

I.1.5.2. Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain. Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [1-2]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Par conséquent, ce rejet présente un danger potentiel de bioaccumulation.

Ces rejets peuvent aussi se transmettre à l'être humain par action du vent, infiltration des colorants dans les nappes phréatique ou par la chaîne alimentaire. L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque aussi des problèmes d'allergie cutanée et pulmonaire.

I.1.5.3- procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulose. Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle. Ces méthodes incluent les traitements physiques (adsorption, technologies membranaires, procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, procédés d'oxydation avancés (POA)) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [3-4]. La technique de dépollution des eaux usées chargées en colorants par les POA, est brièvement discutée dans les sections qui suivent.

I.1.6- Procédés d'oxydation avancées (POA)

Les procédés d'oxydation avancées (POA) sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles ont pour but la minéralisation complète des polluants organiques en solution en CO_2 , H_2O et d'autres ions minéraux. Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux $\text{OH}\cdot$. Ces entités possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) comparé au pouvoir oxydant de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou de l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le **tableau I.1** résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux.

Tableau I.1 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [5-6]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,7
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,5
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Les radicaux $\text{OH}\cdot$ peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) soit par photocatalyse (UV/TiO_2 , UV/Fe^{2+}) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques (**Figure I.1**).

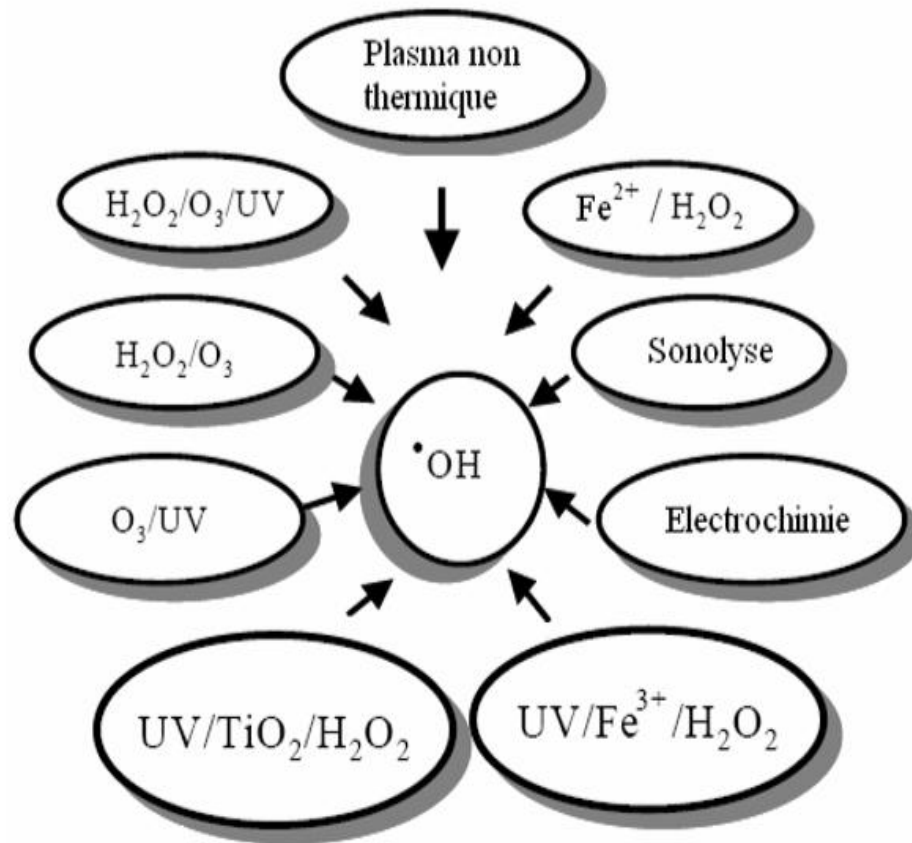


Figure I.1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car ils sont très coûteux, pour traiter des effluents trop concentrés.

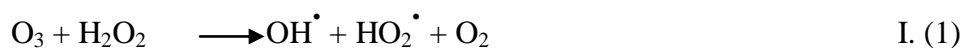
Les paragraphes suivants ont pour but de donner le principe de quelques procédés d'oxydations avancées et d'exposer les caractéristiques principales de chacun.

I.1.6.1. Ozonation(O₃)

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant. Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques, soit par réaction indirecte des radicaux. Il est à noter que la minéralisation totale des colorants n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone.

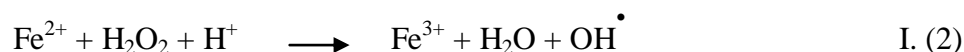
I.1.6.2. Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$)

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (1) [7] :



I.1.6.3. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

La combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée réactif de Fenton, constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substances organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et les aromatiques polycycliques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction (2) suivante :



Ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs. Le premier consiste en ajout des solutions acides, étant donné que la réaction ne se produit qu'à pH voisin de 3. Une fois le traitement est fini, il faudrait neutraliser le milieu pour précipiter le Fer, ce qui nécessite une étape de filtration. Le fer est régénéré au cours de traitement, ce qui n'est pas le cas pour le peroxyde d'hydrogène. Le milieu doit être approvisionné d'une manière continue. Ce qui peut alourdir les couts de traitement [8].

I.1.6.3- Procédé photochimique homogène

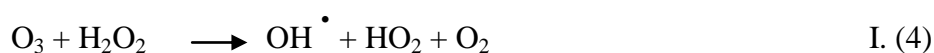
La photochimie peut être définie comme la discipline qui traite l'interaction rayonnement matière. Chaque composé organique possède un spectre d'adsorption spécifique avec une longueur d'onde maximale.

L'irradiation de la molécule conduit au passage d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale plus basse inoccupée. Cette molécule électroniquement excitée subirait entre autre une transformation chimique [9].

a-Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

Dans le but d'augmenter la réactivité des oxydants électrophiles notamment l'ozone, vis-à-vis de certains composés organiques (composés saturés, composés colorés, certaines familles de pesticides), des études ont montré que ceci est possible, soit en augmentant le pH du milieu, soit en l'irradiant sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantages des radicaux hydroxyles OH[•].

En solution aqueuse, l'ozone absorbe les photons pour former du peroxyde d'hydrogène selon l'équation (3), ce dernier réagit avec une molécule d'ozone conduisant à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (4).

**b-Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)**

Sous irradiation ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (5). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 KJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux [10].

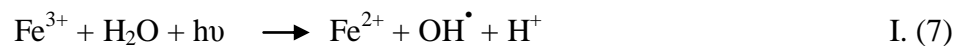
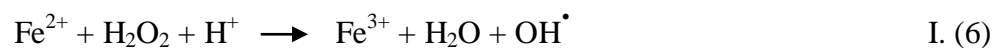
**c-Photo-Peroxonation (O₃/H₂O₂/UV)**

Dans le système (O₃/H₂O₂/UV), l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène selon l'équation (3) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse selon l'équation 5. L'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de O₃ en milieu aqueux, en radicaux OH[•] selon l'équation (4). Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique du à l'ensemble des réactions : ozonation, photo-décomposition directe et décomposition radicalaire [11]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la

concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste aussi limité par la faible solubilité de O_3 ainsi de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

d-Photocatalyse homogène (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) : procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/visible. L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH^\bullet par la réaction de Fenton d'une part (Equation 6), et par la réduction du fer ferrique (Equation 7) d'autre part.



La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et /ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [12].

I.1.6.4-Procédé Electro-Fenton

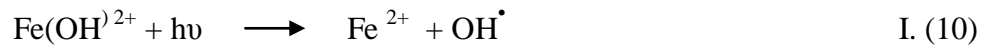
Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques d'épuration des eaux polluées. Le procédé Electro-Fenton est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure ou feutre de carbone selon l'équation (8) [13] :



Dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant de H_2O_2 , une quantité des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} est ajoutée à la solution. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton suivante :



Pour améliorer la performance de cette technique, la solution à traiter est irradiée avec une lumière UV d'une longueur d'onde de 360 nm. Certains auteurs attribuent l'absorption de la lumière à un complexe de fer, lequel conduirait à une production des radicaux hydroxyles selon l'équation (10) :



Comme le montre les équations, l'irradiation du réactif de Fenton permet de produire des OH^{\bullet} Supplémentaires d'une part et de catalyser la réaction de Fenton d'autre part, ce qui augmente l'efficacité du procédé [14].

I.1.6.5. La photocatalyse hétérogène

a- Définition

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation avancée qui utilise les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec ce catalyseur [15-16].

b- Principe de la photocatalyse

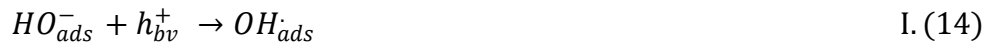
La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur (SC), de photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_g), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques (h^+), communément appelés trous sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydoréduction est créé. Cette étape initiale est représentée par la réaction suivante :



Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être captés à des accepteurs d'électrons. L'accepteur le plus probable est la molécule de dioxygène qui est réduite en radicale superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) selon la réaction suivante :



Les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques adsorbés à la surface du catalyseur sont oxydés en radical OH^{\bullet} par les trous photogénérés selon les deux réactions suivantes :



Le mécanisme général de la photocatalyse proposé dans la littérature est basé sur la formation des espèces radicalaires très réactives OH^\bullet à la surface du catalyseur. A leur tour, les espèces générées (HO^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, R^\bullet) sont très réactives et peuvent oxyder les composés adsorbés à la surface du semi-conducteur (SC) jusqu'à leur minéralisation complète.

La durée de vie des paires électron-trou (e^-/h^+) est très courte et leur recombinaison est exothermique. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison (h^+/e^-). Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaire [17]. Les différents transferts de charge possibles pour un semi-conducteur (SC) sont résumés dans la **figure I.2**.

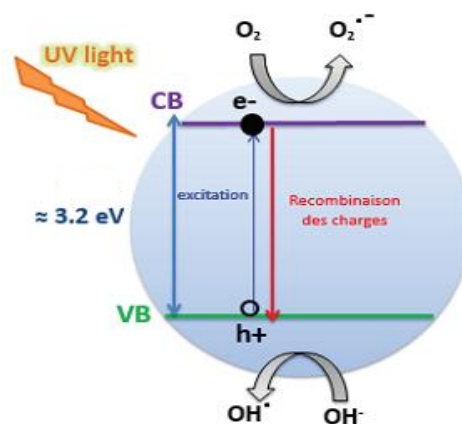


Figure I.2 : Processus photocatalytique

c- Principaux paramètres influençant la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytiques ont fait l'objet de nombreuses études. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont par

exemple : l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous, etc.

L'oxygène

L'oxygène est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges (h^+/e^-) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique, la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. GERISCHER et *al* [18], ont étudié la vitesse d'adsorption de l'orange II, ils ont montré que la dégradation est beaucoup plus rapide, lorsqu'on fait barboter de l'oxygène dans la solution, que lorsqu'on dégaze avec de l'azote.

L'intensité du rayonnement UV

En photocatalyse, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'intensité du rayonnement [19]. Plusieurs mesures expérimentales effectuées sur des réacteurs solaires, ont montré qu'au dessus d'un certain flux des photons UV, la vitesse de réaction devient indépendante de la radiation incidente.

La température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à la création des paires électrons/trous est faible, cependant de forts changements de températures entraîneront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [20].

La turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO)

La turbidité est causée par la présence de particules fines et de la matière en suspension (limons, argiles, micro-organisme, etc) et de colloïdes, gênant le passage de la lumière.

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydes forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. Seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieure à 0.5 g/l peuvent être aisément traités par photocatalyse, car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation importante de réactifs [21].

Le pH

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter car il interfère sur les différents paramètres. En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point de charge zéro, quand il s'agit de TiO_2 en suspension ce pH est égal à 6.8 [22]. La surface de TiO_2 est positivement chargée dans des conditions acides ($\text{pH} < 6.8$), alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ($\text{pH} > 6.8$).

La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface de TiO_2 , étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu [23].

Les cations et les anions

Les cations et les anions peuvent inhiber les sites actifs par des dépôts des cations métalliques photo-réduits à la surface du catalyseur, ce qui interfère avec le processus de transfert d'électrons [24]. La vitesse de disparition du polluant est ralentie par les chlorures, sulfates et phosphates, qui interagissent avec le photocatalyseur à un pH au-dessous du point de charge nulle (6.3 pour TiO_2) et à des concentrations plus élevées que celles des eaux naturelles [25].

Dans la « détoxification » de l'eau souterraine contaminée par le carburant, des résultats satisfaisants ont été obtenus après l'étape de prétraitement dans lequel les particules en suspension sont filtrées, les espèces ioniques supprimés et de l'oxygène a été ajouté, afin de renforcer la dégradation.

d) Types de photocatalyseurs

Il existe actuellement plusieurs types de photocatalyseurs. On peut distinguer les oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Cu_2O , SnO_2 , Nb_2O_3 , WO_3 , etc), les sulfures métalliques (ZnS , CuS , CdS) et les perovskites (CrFeO_5 , CaFeO_5 , SrTiO_3 , BaFeO_3). Parmi ces systèmes les oxydes métalliques sont souvent les plus utilisés. Ces dernières années, les photocatalyseurs à base de semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont été largement utilisés pour éliminer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'eau.

I.2- Généralités sur ZnO

I.2.1- Définition

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule «ZnO». Il existe dans l'écorce terrestre sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait. Il peut aussi être synthétisé sous forme massive (poudre) de couleur blanche, appelée «blanc de zinc». L'oxyde de zinc est insoluble dans l'eau.

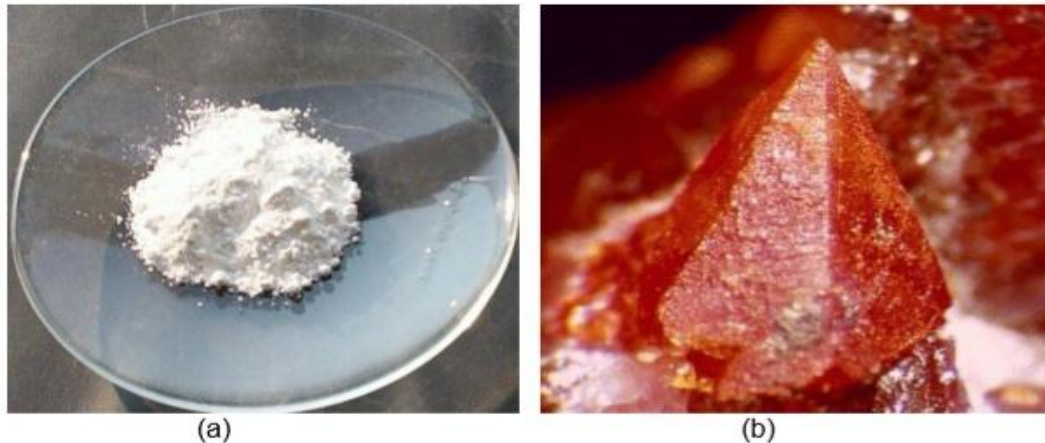


Figure I.3 : Oxydes de zinc : (a) sous forme de poudre et (b) sous forme naturelle

I.2.2-Propriétés de ZnO

I.2.2.1-Propriétés cristallographique

Trois phases cristallographiques différentes existent pour le ZnO : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (zinc blende), B1 (Rock Salt) **figure (I.4)**. La structure hexagonale Wurtzite est thermodynamiquement la plus stable à température ambiante. La structure zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite.

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite ou chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre.

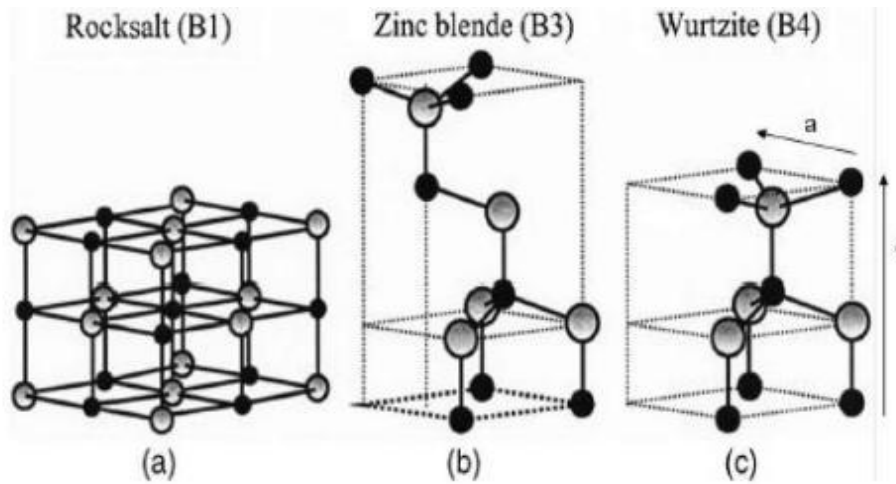


Figure. I.4: Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl, b) Zinc blende, c) Wurtzite.

La figure (I.5) représente la maille primitive de la structure hexagonale Wurtzite ZnO dont les paramètres de maille sont $a = 3,2498 \text{ \AA}$ et $c = 5,2066 \text{ \AA}$. La structure est décrite par deux réseaux de type hexagonal compact ; l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $\mu = 0,379 c$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres $\text{Zn}(\text{O})_4$ impliqués les uns dans les autres.

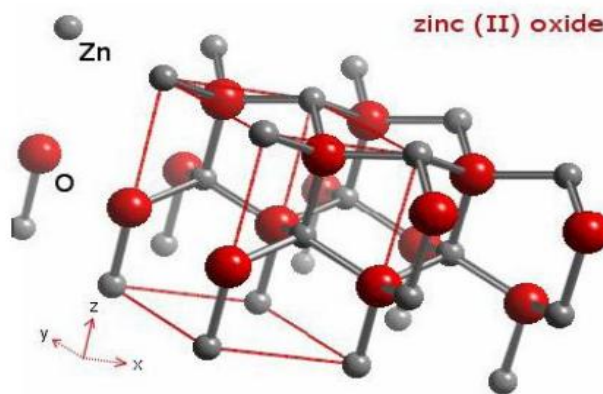


Figure 1.5 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite).

I.2.2.2- Propriétés électriques

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n dont la conduction est assurée par les électrons ; ceci est dû à la présence de défauts intrinsèques (zinc en position interstitielle (Zn_i), lacune d'oxygène (V_O), substitution d'anions O^{2-} par des hydroxydes OH^-).

I.2.2.3- Propriétés optiques

Le ZnO est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge et il absorbe dans l'ultraviolet. Son indice de réfraction est égal à 2,0 sous sa forme massive, et en couche mince la valeur varie entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [26]. Etant un semi-conducteur de type II-VI, il possède une grande énergie de liaison d'exciton de 60 meV. L'oxyde de zinc possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette bande également nommée le « Gap », correspond à l'énergie qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (**Figure I.6(a)**).

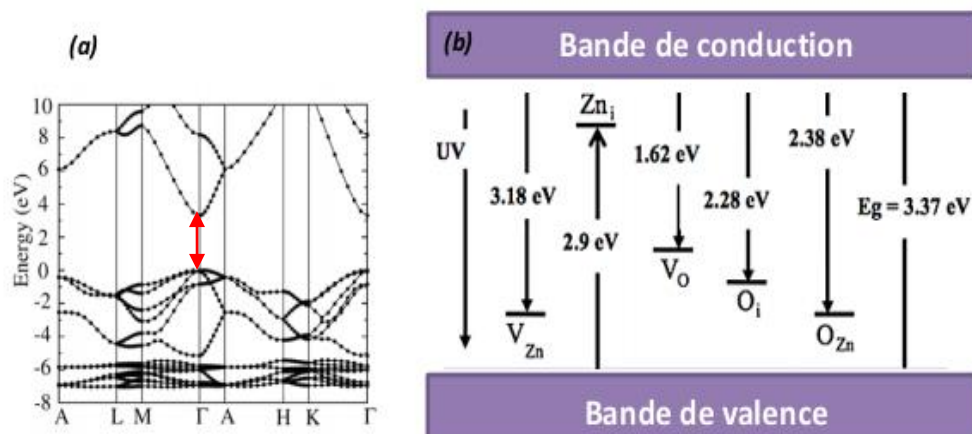


Figure I.6. (a) : Structure de bande du diagramme d'énergie de ZnO, (b) Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.

Durant la synthèse de ZnO, plusieurs paramètres dont le contrôle est difficile, entrent en jeu. Ce qui engendre l'apparition de certains défauts et impuretés dans le matériau. Ces défauts peuvent rajouter dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets (**figure I.6(b)**), ayant la capacité d'être sous différentes formes, ils sont classés en trois catégories :

- **Les lacunes:** C'est l'éjection de l'atome de son site cristallin, créant ainsi une vacance. (On peut citer des lacunes d'oxygène et de zinc).
- **Les interstitiels:** L'interstitiel d'oxygène et de zinc ; ces défauts sont définis par la présence d'un atome hors du réseau.
- **Les antisites:** C'est l'occupation d'un atome d'oxygène sur l'emplacement de zinc ou inversement.

Ces défauts sont à l'origine de la luminescence visible des couches minces de ZnO sous l'effet d'un champ électromagnétique intense d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite.

I.2.2.4- Propriétés piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est directement lié à la nature de sa structure cristalline. L'oxyde de zinc est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène formant un tétraèdre non centrosymétrique ; ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires.

I.2.2.5- Propriétés photocatalytiques

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi-conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète des polluants organiques via les réactions d'oxydation rapide [27-28], tels que les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés, les colorants, les composés pharmaceutiques, les composés organiques volatiles (COV), les inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, champignons, etc...).

L'efficacité photocatalytique du ZnO est principalement liée aux procédés de synthèse. Elle dépend essentiellement du degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitielles, ...).

I.2.3- Méthodes de synthèses des nanostructures de ZnO

Les méthodes de synthèses des nanostructures de l'oxyde de zinc sont classées en deux grandes catégories, les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

I.2.3.1 Méthodes physiques

Ces méthodes englobent les vaporisations de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique ou par ablation laser [29-30]. Ces méthodes ont été

utilisées dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc pour des applications comme couches sensibles dans les dispositifs optoélectroniques et les capteurs de gaz [31].

I.2.3.2- Méthodes chimiques

Elles sont particulièrement riches tant par le nombre important de variétés morphologiques obtenues que par la souplesse et la versatilité des procédés impliqués. Ceci permet de faire varier un grand nombre de paramètres pour contrôler la taille et la forme des particules. Les principales méthodes chimiques d'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc sont : la méthode sol-gel [32], la méthode par précipitation [33], la synthèse hydrothermale ou solvothemale [34].

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simples à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique.

IV.5- Applications des nanostructures de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap (~ 3.37 eV), il est transparent dans le visible. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications, par exemple : sa largeur de la bande interdite lui confère d'intéressantes propriétés optoélectriques, avec la réalisation de détecteurs ultraviolets. Le ZnO est également exploité pour ces propriétés catalytiques, électriques, et piézoélectriques dans divers dispositifs tels que les capteurs de gaz, les diodes émettrices de lumières (LED), les lasers ultraviolets, les transducteurs électroacoustiques, les photodétecteurs, et les cellules solaires [35-39]. L'oxyde de zinc compte parmi les matériaux les plus utilisés en photocatalyse pour la dépollution des eaux et de l'air [40-41].

Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique (ZnO, TiO₂,...) sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soins) ou préventif (crème solaire).

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Méthode de synthèse

Ces dernières années, toutes les attentions se sont orientées vers le développement de nouvelles méthodes de synthèse afin d'obtenir des technologies saines et économiques. En effet, l'irradiation par micro-ondes conduit à des rendements de réactions chimiques considérablement élevés, aussi une réduction de leurs temps qui peut baisser de plusieurs heures ou jours à quelques minutes ; simultanément, les réactions activées par micro-onde aboutissent généralement à des produits extrêmement purs. Pour cela la synthèse de ZnO est réalisée par chauffage micro-ondes, qui nous a permis d'obtenir le matériau dans un temps limite et présentent de bonnes caractéristiques.

II.2. Synthèse de ZnO pur

II.2.1. Réactifs utilisés

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à la réalisation des différentes manipulations. Ces derniers sont donnés dans le **tableau II-1** où on a précisé la formule chimique, la masse molaire, l'état physique et la pureté de chaque réactif.

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés

Nom commercial	Nitrate de zinc hexahydraté	Hydroxyde de potassium	Eau oxygénée	Peroxodisulfate de potassium
Formule chimique	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	KOH	H_2O_2	$K_2S_2O_8$
Masse molaire (g/mol)	297.48	56.11	34	270.322
Etat physique	Solide	solide	liquide	liquide
Pureté (%)	98	85	30	99

II.2.2-Mode opératoire

Un volume de 200 ml d'une solution de nitrate de zinc [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] de concentration 0.04 M est mélangé avec 40 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration 1.75 M, qu'on ajoute goutte à goutte et sous agitation pendant 30 min (pH =

12). Ensuite, on verse le mélange dans un cristalliseur de 500 ml puis on le chauffe par micro-onde à une puissance de 400 W pendant 4 min. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, rincé avec l'eau distillée puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h. Le produit final est noté ZnO pur.

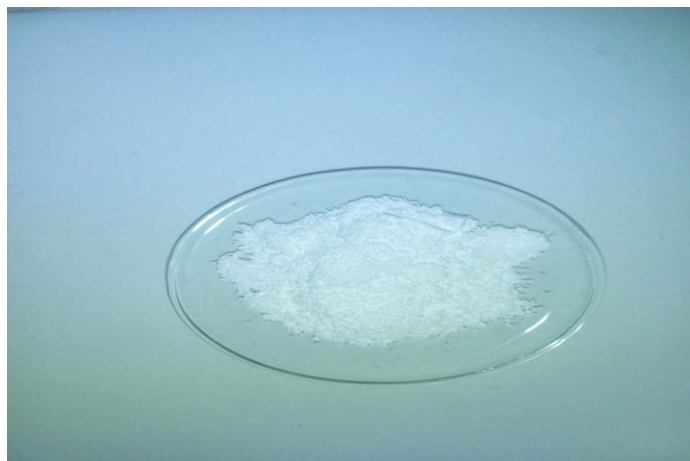


Figure II.1 : Micrographie de la poudre de ZnO

II.3- Application à la photocatalyse

II.3.1- Colorant étudié

Le bleu de méthylène (**BM**) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(dyméthylamino)-3,7 phenazathionium. Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azur de méthylène $C_6H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{14}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$.

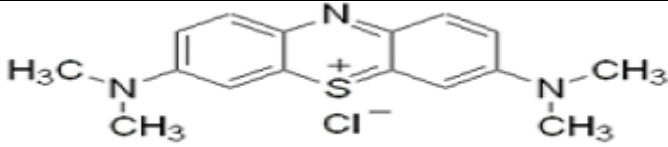
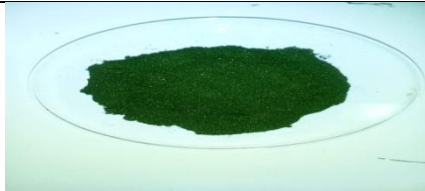
Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi, les usages de bleu de méthylène, on cite quelques-uns:

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction de méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie, et papier.
- Un limiteur optique combiné et un polymère pour la protection des yeux contre les lasers intenses.

- Un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobine émie toxique.

Les différentes propriétés physico-chimiques de BM sont regroupées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3.7-bis (diméthylamono) Phénazathonium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319.85
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20 °C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5.9
pKa	3.8
λ_{max} (nm)	665
Structure	
Aspect chimique	

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg /Kg [2]. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété des tremblements, des hypertensions, et la coloration de la peau si la dose est élevée [3]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit peut causer :

- L'irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux.
- La respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- L'irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

II.3.2. Préparation des solutions

a) Solution de (BM)

Pour préparer la solution mère de (BM), on a pesé 1 g de la poudre de (BM) qu'on a dissout dans 1000 ml d'eau distillée. Pour les tests photocatalytiques, les solutions filles ont été obtenues par des dilutions.

b) Solutions de $K_2S_2O_8$

Des solutions de $K_2S_2O_8$ à différentes concentrations (0.5 mM, 1 mM et 1.5 mM) ont été préparées.

II.3.3. La longueur d'onde d'absorption maximale de bleu de méthylène

La détermination de la longueur d'onde du bleu de méthylène est une étape préliminaire. Les spectres UV-visible des solutions de BM de concentrations 1, 3 et 5 mg/l sont obtenus par un balayage spectral de 200 à 800 nm (**Figure II-2**).

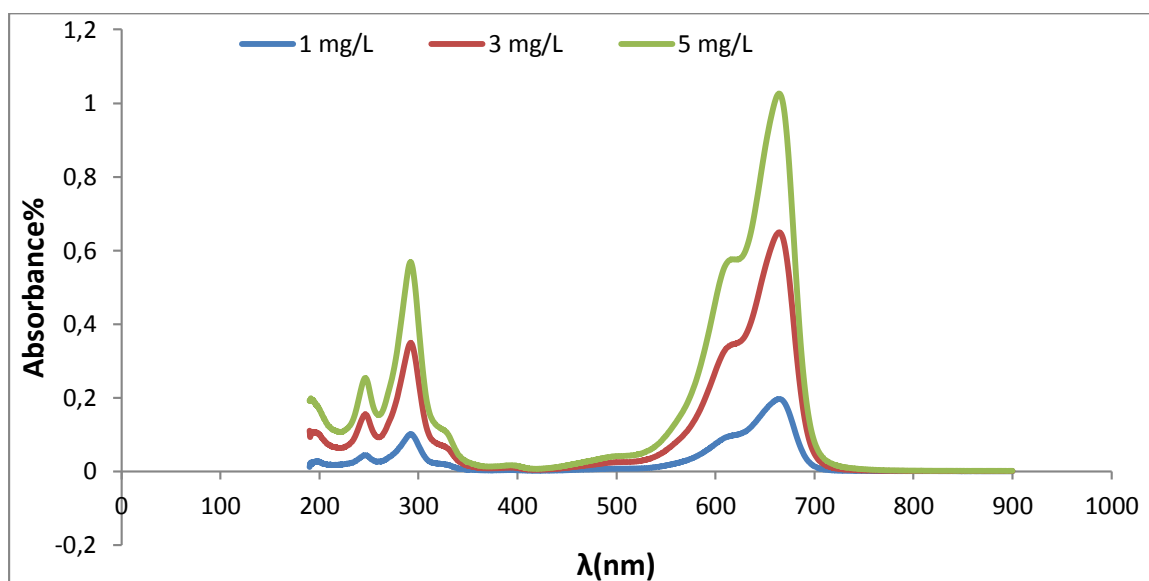


Figure II.2 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de BM

II.3.3-Test photocatalytique

Une masse de 50 mg de catalyseur (ZnO pur) est ajoutée dans 50 ml d'une solution de (BM), d'une concentration de 10 mg/L. Pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption du colorant à la surface de catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité pendant 30 minutes ; cette agitation permet une répartition homogène ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à la réaction. La solution continuellement maintenue sous agitation est irradiée avec la lampe UV d'une puissance de 125 W, qui est placée à une distance de 17 cm de la solution. Ensuite, des prélèvements de 2 ml sont effectués chaque 10 minutes jusqu'à la fin de réaction. Ces échantillons sont centrifugés afin d'éliminer le catalyseur, le surnageant est analysé par la spectroscopie UV-Visible.(spectrophotométrie Uv-1601SHIMADZU) Pour effectuer les tests photocatalytique en présence des oxydants, des volumes de 100 et 200 μl de H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ respectivement, sont ajoutés dans 50 ml de chaque solution de MB après agitation à l'obscurité pendant 30 minutes. Les autres conditions expérimentales sont identiques.

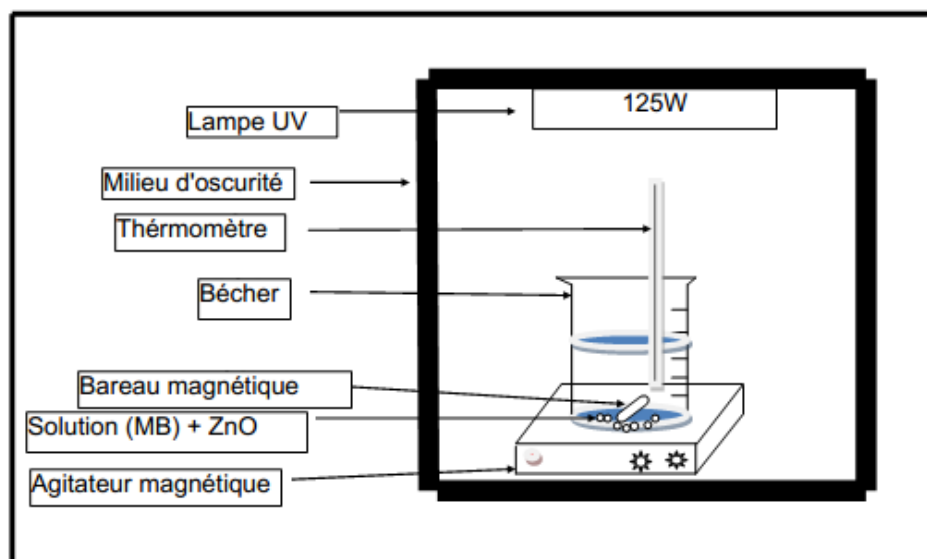


Figure III.3: Schéma du protocole expérimental

II.3.4- Calcul de taux de dégradation

Dans certains cas, on est amené à calculer le rendement de dégradation en pourcentage R (%) dans le but de comparaison ; il est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II. 1})$$

A_0 : L'absorbance à l'état initial

A_t : L'absorbance à l'instant t

II.3.5. Cinétique de dégradation

La description des cinétiques de dégradation des colorants est donnée par les équations ci-dessous. Dans la plupart des cas, la cinétique de dégradation de nombreuses molécules organiques est définie comme des réactions de pseudo premier-ordre.

- **Cinétique de premier ordre**

La vitesse de dégradation est donnée selon l'équation suivante :

$$v = \frac{-dc}{dt} = K_{app}c^1 \quad \text{II. (2)}$$

Avec :

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

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

c : Concentration de solution en colorant (mg/l).

t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation conduit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k_{app}t \quad \text{II. (3)}$$

c_0 : la concentration initiale en colorant (mg/L).

- **Cinétique de deuxième ordre**

La vitesse de la réaction est donnée par l'équation suivante :

$$v = \frac{dc}{dt} = K_{app}c^2 \quad \text{II. (4)}$$

L'intégration de cette équation conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = K_{app}t \quad \text{II. (5)}$$

$$\frac{1}{c} = K_{app}t + \frac{1}{c_0} \quad \text{II. (6)}$$

II.4 .Techniques de caractérisation

II.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible est une technique qui met en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont comprises dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (100-400 nm et 400-800 nm respectivement). Elle permet une analyse qualitative et quantitative d'une substance en solution. Certaines molécules possèdent la particularité d'absorber les photons à ces longueurs d'onde. La spectrophotométrie UV se base sur l'étude de cette absorption en exploitant la loi d'absorption de la lumière, également appelée la loi de **Beer-Lambert**.

Lorsque un rayonnement d'intensité I_0 est projeté sur une substance, une partie sera absorbée et une autre partie d'intensité I sera transmise (**Figure II-4**). La loi de Beer-Lambert exprime la relation entre ces deux grandeurs, suivant la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell c \quad \text{II. (7)}$$

Où A correspond à l'absorbance, ε au coefficient d'extinction molaire, c à la concentration des espèces absorbantes et ℓ à la distance traversée par le faisceau lumineux. Le coefficient d'extinction molaire est spécifique de la substance étudiée pour une longueur d'onde donnée.

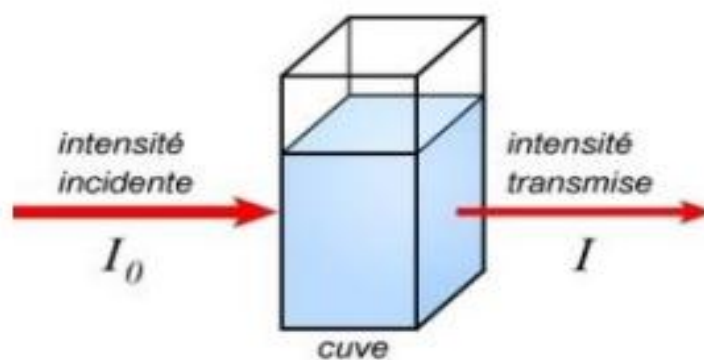


Figure II.4: Principe de la spectrophotométrie UV

Le rapport entre I_0 et I peut également être exprimé par la transmittance T , avec l'équation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{II. (8)}$$

La loi de Beer-Lambert n'est applicable que pour des radiations monochromatiques et pour des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules.



Figure II.5: Photographie de l'appareil UV-Visible

II.4.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}), par le matériau analysé. Elle permet la détection des liaisons chimiques existantes entre les différents éléments composant le film et l'identification des nouvelles entités qui peuvent se présenter. Les spectres obtenus par analyse FTIR sont enregistrés dans une gamme spectrale $400\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'appareillage utilisé dans ce travail est représenté sur la **figure II.6** :



Figure II.6 : Photographie de l'appareil infrarouge

II.4.3-Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est parmi les techniques les plus performantes pour l'observation de la texture et de la surface des nanoparticules. En effet, cet instrument repose sur l'interaction des électrons avec la matière, ce qui permet d'ailleurs d'expliquer son fort pouvoir de résolution comparé aux autres appareils d'observation.

Cette technique permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante.

Son principe de fonctionnement est basé sur l'irradiation du matériau sous vide par un faisceau électronique très fin et très énergétique de l'ordre de 30 à 40 KeV délivré par un

canon à électron. Ce faisceau balaye point par point la surface de matériau à l'aide d'un système de lentilles électroniques.

Dans ce travail nous avons utilisé un microscope de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène couplé à un système de la microanalyse X (**Figure II-7**)



Figure II.7: Photographie de l'appareil MEB

II.4.4- La diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massif ou sous forme de poudres. Elle est utilisée pour déterminer la structure, la phase et les orientations cristallographiques des matériaux mono ou polycristallins.

Un faisceau incident de rayon X monochromatique est focalisé sur l'échantillon à caractériser et interagit avec le nuage électronique de ces atomes. Le principe de cette technique repose donc sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure (II-8)). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée:

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{II.(9)}$$

- $d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire (cm).
- θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg);
- n : Ordre de la réflexion ;
- λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X (nm).

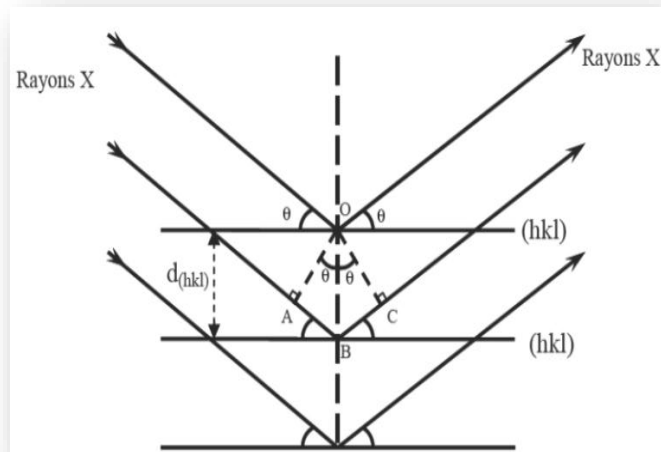


Figure II.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l .

Chapitre III

Résultats et discussion

Nous exposerons, dans ce chapitre la synthèse des résultats obtenus après la caractérisation de notre échantillon par les différentes techniques de caractérisation à savoir, la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie UV-visible.

La discussion des résultats obtenus sur l'étude de la photo-dégradation de bleu de méthylène par ZnO pur en présence de H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ est donnée à la fin de ce chapitre.

III.1. Caractérisation de ZnO pur

III.1.1. Diffraction aux rayons X (DRX)

Cette analyse est effectuée pour déterminer la structure cristalline et l'orientation cristallographique des couches de la poudre obtenue.

La **figure III.1** représente le diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre très fine constituée par les cristallites de ZnO pur. On observe la présence d'une série de pics situés aux positions angulaires suivantes : $2\theta = 31.68^\circ, 34.35^\circ, 36.09^\circ, 47.36^\circ, 56.48^\circ, 62.70^\circ, 66.23^\circ, 67.87^\circ, 68.99^\circ$ et 76.77° . D'après la fiche **ASTM (JCPDS 36-1451)**, ces pics ont été associés respectivement aux réflexions (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202) de structure hexagonale compacte B4 (Wurtzite) de ZnO [42]. Le pic de diffraction (101) est le plus intense que les pics (002) et (100), ce qui indique une orientation cristallographique selon ce plan.

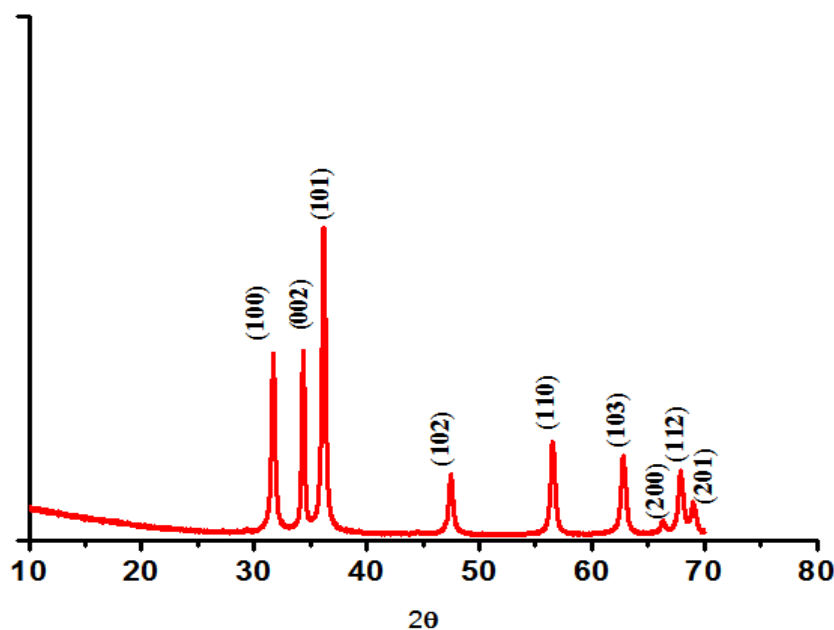


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X de ZnO pur.

III.1.2 Microscopie électronique à balayage

La **figure III.2** présente l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre ZnO pur. Les micrographies MEB montrent bien que la poudre de ZnO pur est constituée de grains de formes régulières rondes (sphériques) formant un matériau homogène. Les grains sont estimés de tailles nanométriques.

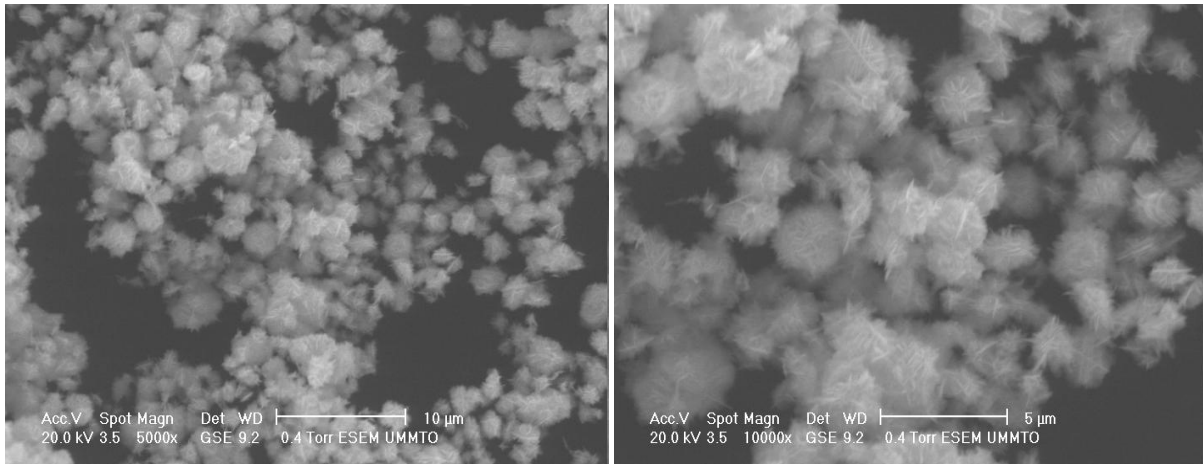


Figure III.2 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de ZnO pur.

III.1.3. Spectroscopie infrarouge

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge est utilisée dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des poudres de ZnO. La **figure III.3** montre le spectre infrarouge de ZnO pur. Ce spectre montre une bande à 424 cm^{-1} et une autre à 869 cm^{-1} , qui sont attribuées à la bande de vibration de la liaison Zn-O [43].

D'autres bandes qui sont localisées à 1974.18 cm^{-1} et 2032.73 cm^{-1} 2157.07 cm^{-1} représente la double liaison C=O de la molécule de dioxyde de carbone [44.45].

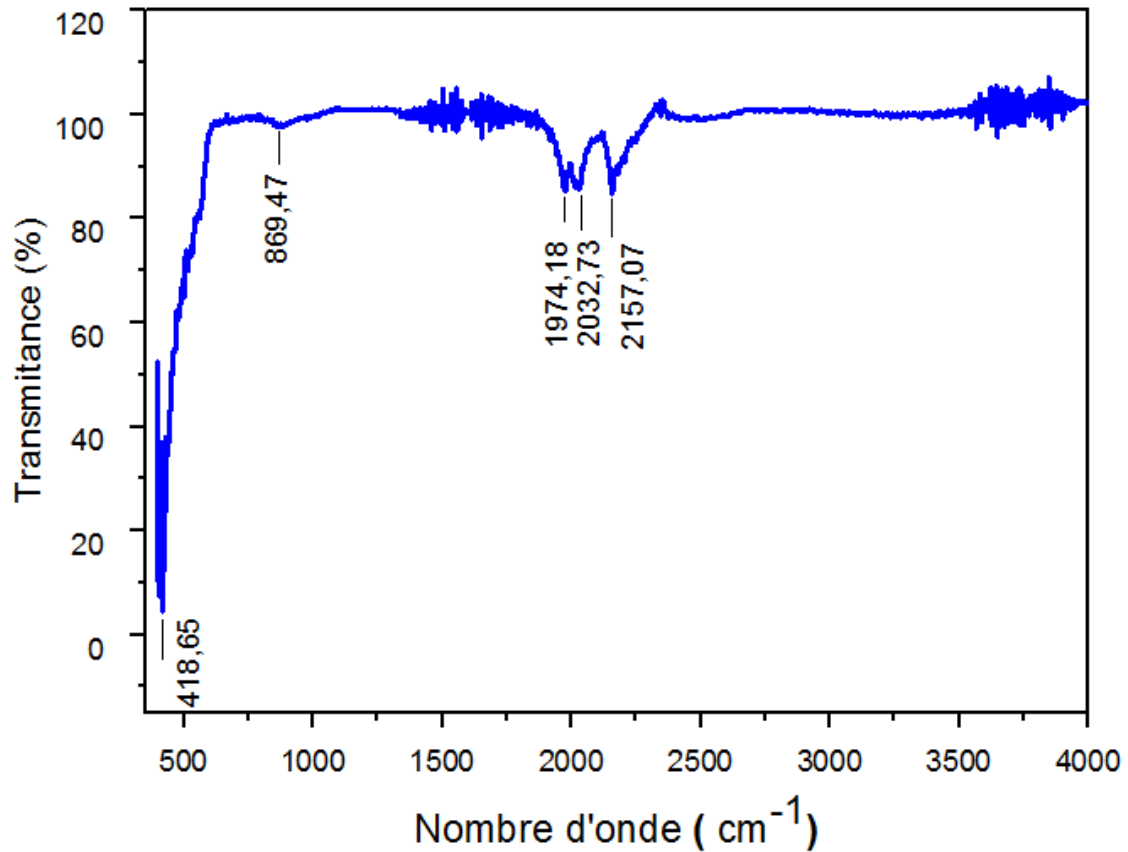


Figure III.3 : Spectre IR de la poudre ZnO pur synthétisée par micro-onde.

III.1.4.Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est largement utilisée pour examiner les propriétés optiques de certaines particules nanométriques.

Le spectre d'absorption de ZnO pur est représenté sur la **figure III.4**. Ce dernier révèle une bande d'absorption caractéristique à 380 nm, qui est attribué à l'absorption intrinsèque de la bande interdite de ZnO dans le cas des transitions d'électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) [46]. On remarque aussi une absorption dans l'intervalle 400-600 nm qui correspondent au domaine de la lumière visible.

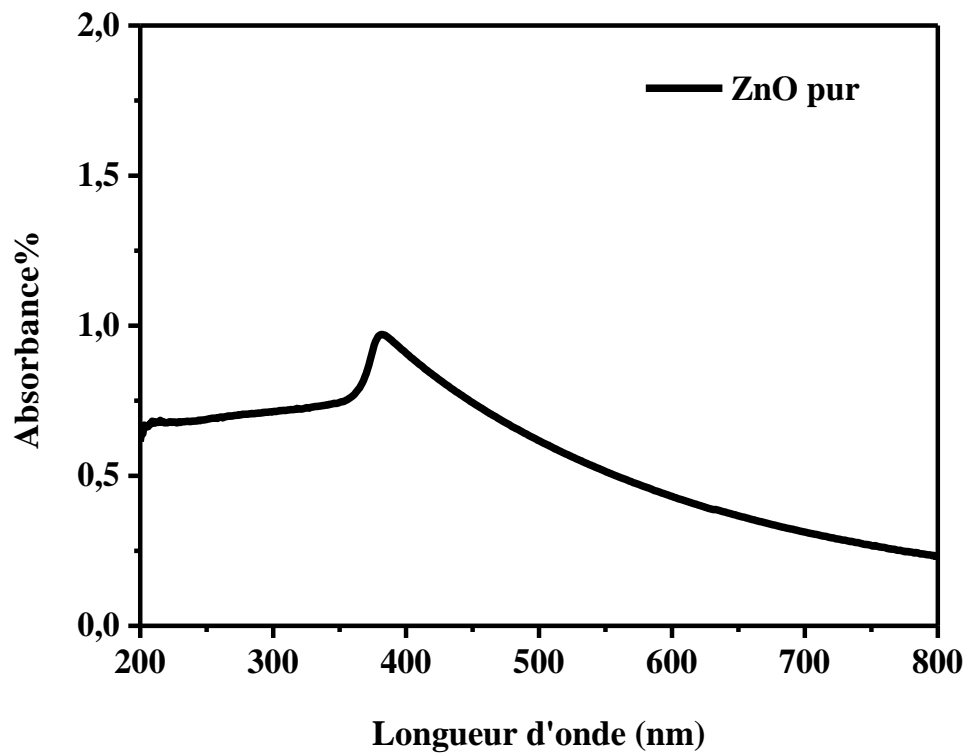


Figure III.4 : Spectre UV-visible des nanoparticules de ZnO pur.

III.1.5. Détermination de l'énergie de gap

L'énergie du gap optique (E_g) de la poudre de ZnO est calculée à partir du spectre d'absorption UV-Visible en utilisant la fonction de Kubelka Munk (l'extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$).

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie est représenté sur la **figure III.5**. La valeur de l'énergie du gap est estimée à 2,98 eV. Cela signifie qu'une irradiation incidente de 3,4 eV peut facilement générer des paires électrons trous dans le matériau.

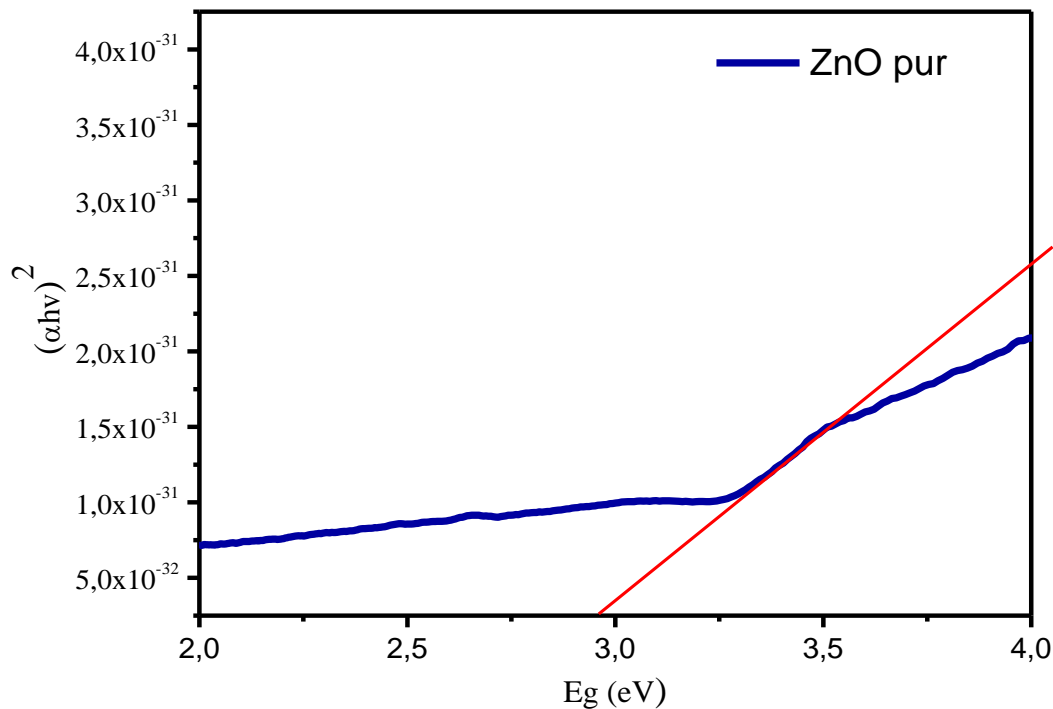


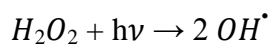
Figure III.5 : Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour ZnO pur.

III.2. Résultats des tests photocatalytiques

III.2.1. Dégradation de bleu de méthylène en présence de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant important. Son introduction dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique des composés organiques. Cette accélération est due à son pouvoir oxydant et son caractère de dissociation en radicaux hydroxyles.

Des tests de dégradation de BM en présence de H_2O_2 seul, et en présence de H_2O_2 et d'un rayonnement UV simultanément ont été effectués, Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure III.6**. Nous remarquons que la dégradation de BM sous la lumière UV seuls est très faible, uniquement 9.49 % de BM a été dégradé au bout de 60 minutes. Le pourcentage de dégradation atteint 16.04 % en présence de H_2O_2 seul et 60.52 % en présence de H_2O_2 et la lumière UV pour le même temps d'irradiation. Cette augmentation est due à la présence des espèces très réactives (OH^\cdot) qui conduiront à la dégradation du colorant en solution. Ces radicaux proviennent de la photolyse de H_2O_2 selon l'équation suivante:



III. (1)

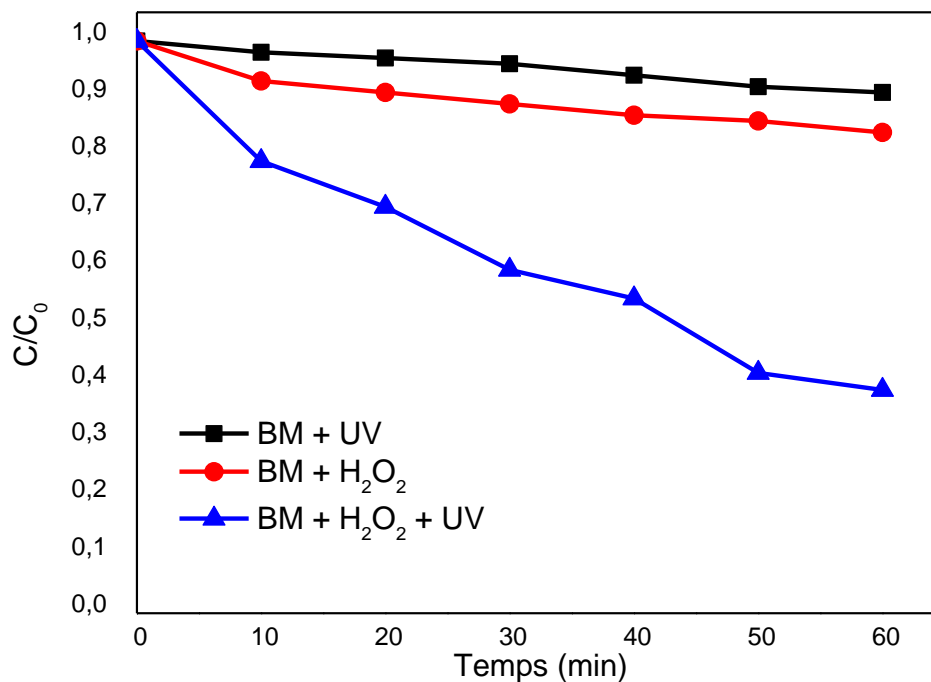
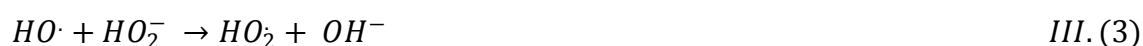
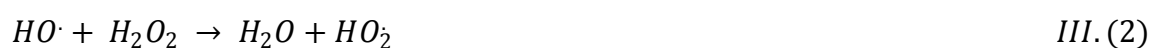


Figure III.6: Dégradation photocatalytique de BM en présence de H₂O₂.

Afin de montrer l'effet de la concentration initiale de H₂O₂ sur le taux de dégradation de BM, des testes de dégradation ont été effectués pour deux concentrations différentes (30 V et 50 V). Les résultats obtenus (**figure III.7**), montrent que le pourcentage de dégradation diminue lorsque la concentration de H₂O₂ augmente. Ceci est dû à la diminution des radicaux hydroxyles OH[•], ceci est expliqué comme suit : A une concentration plus élevée, H₂O₂ agit en tant qu'extracteur de radical libre, les radicaux OH[•] produits lors de la photolyse de H₂O₂ réagissent avec l'excès de H₂O₂ pour former les radicaux moins réactifs HO₂[•] [47] selon les réactions suivantes.



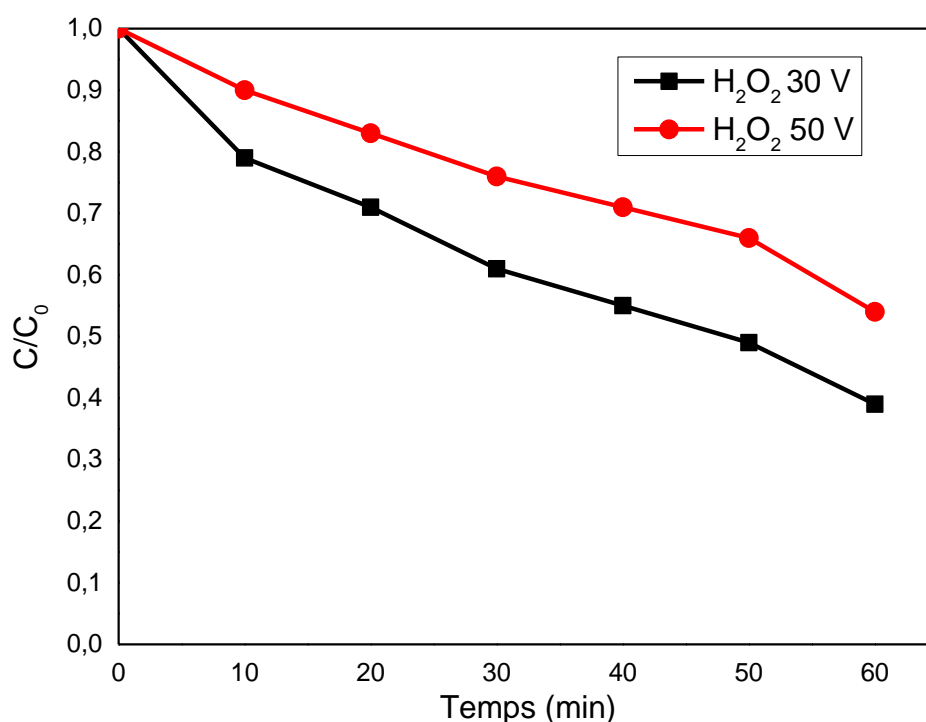


Figure III.7 : Effet de la concentration initiale de H₂O₂ sur la dégradation de BM

III.2.2 - Dégradation de bleu de méthylène en présence de K₂S₂O₈

Le persulfate de potassium est un oxydant puissant, relativement stable pendant le stockage et le traitement [48]. Son activation par la chaleur [49,50] ou par la lumière UV [51,52] peut générer des radicaux libres des ions sulfates (SO₄^{•-}). Des tests préliminaires de dégradation de BM en présence de K₂S₂O₈ ont été effectués en absence de ZnO et les résultats obtenus sont regroupés dans la **figure III.8**. Les résultats obtenus montrent une meilleure dégradation en présence simultanée de K₂S₂O₈ et de la lumière UV, ceci est dû à la présence des radicaux SO₄^{•-} formés par la rupture homolytique de S₂O₈²⁻ sous l'action de la lumière UV (Eq (2)) et les radicaux hydroxyles OH[•], formés par la réaction des radicaux (SO₄^{•-}) qui réagissent avec les molécules d'eau (Eq (3)). Le radical (SO₄^{•-}) étant un oxydant très fort avec un pouvoir oxydant (E₀ = 2.6 eV), participe dans le processus de dégradation (Eq (4)).



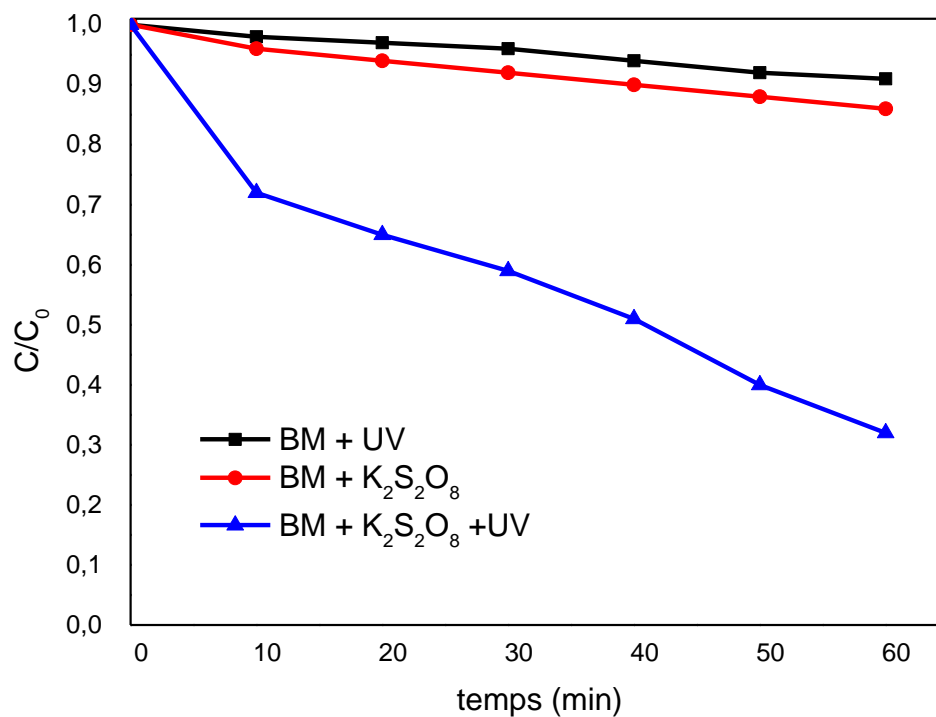


Figure III.8: Dégradation photocatalytique de BM en présence de K₂S₂O₈.

III.2.3 - Photodégradation de bleu de méthylène en présence de ZnO

L'activité photocatalytique de ZnO a été évaluée par la dégradation du colorant BM sous la lumière UV, comme observée sur la **figure III.9**, la solution de BM devient incolore après 60 min d'irradiation. Ce résultat indique la décomposition totale de la structure de BM [53].

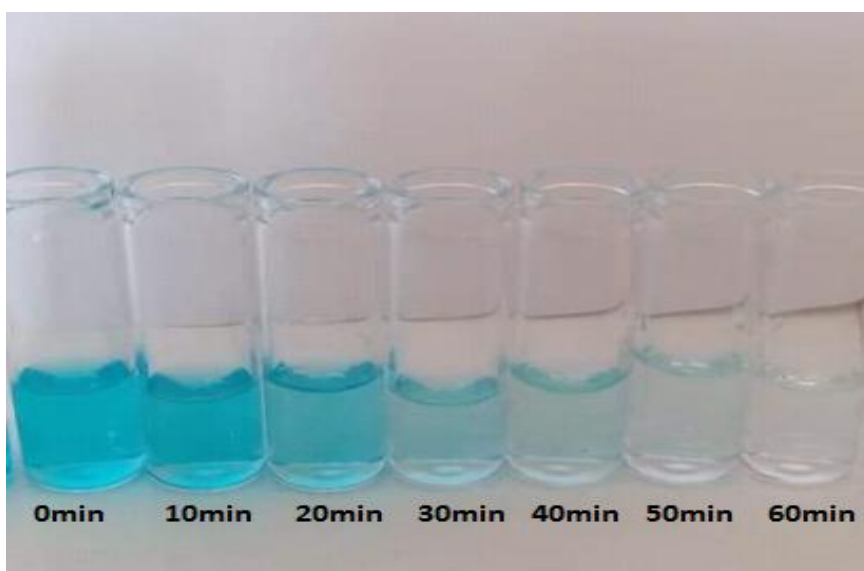


Figure III.9 : Décoloration du BM en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV en présence de ZnO.

L'évolution de spectre d'absorption UV-Visible de BM en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV et en présence de ZnO est représentée sur la **figure III.10**. On remarque sur cette figure que l'intensité de la bande d'absorption caractéristique de BM (664 nm) diminue avec le temps d'irradiation. Cette bande disparaît après 60 min d'irradiation et aucune nouvelle bande n'apparaît.

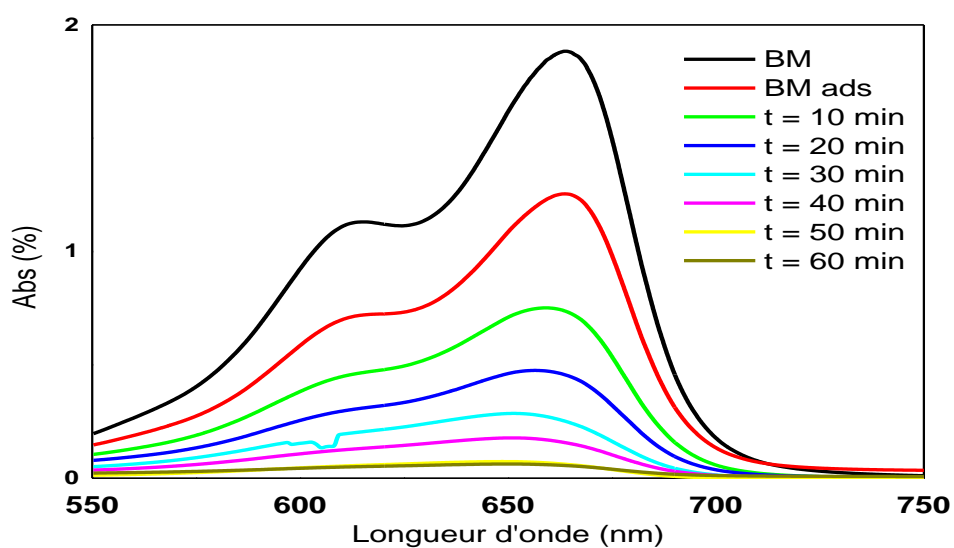


Figure III.10 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de BM en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) en présence de 50 mg de ZnO.

Pour étudier l'effet de l'oxydant sur l'efficacité de la photodégradation de BM en présence de ZnO, une série d'expériences a été réalisée. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure III.11**. En absence du photocatalyseur (test à blanc), uniquement 9,46 % de BM a été dégradé après 60 min d'irradiation. Le pourcentage de dégradation atteint 95 % en présence simultanée de ZnO et les rayonnements UV.

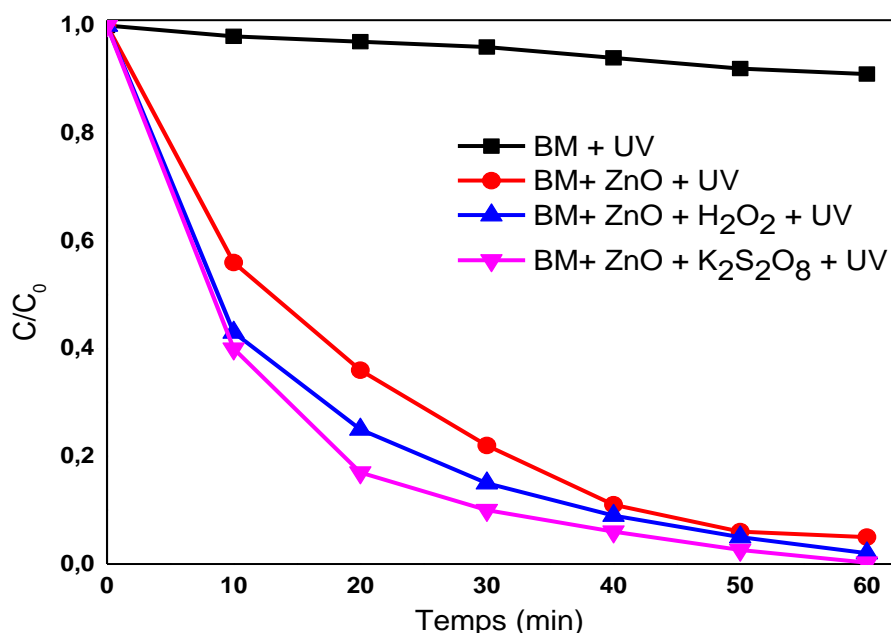
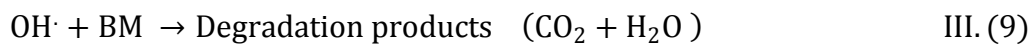


Figure III.11 : Dégradation de BM en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm), en présence de ZnO pur, ZnO + H₂O₂ et ZnO + K₂S₂O₈.

L'augmentation de rendement de la photodégradation de BM en présence de ZnO est peut être due à la formation des espèces très réactives tel que les radicaux hydroxyles OH[•] et les peroxydes d'oxygène O₂^{•-}. En Effet, l'oxyde de zinc (ZnO) présente une absorption élevée dans le domaine de l'ultra-violet (UV) (**Figure III.4**). Lorsque le ZnO est irradié avec la lumière UV, les électrons (e⁻) dans la bande de valence (VB) de ZnO sont excités vers la bande de conduction (CB), créant de ce fait des trous (h⁺) dans la bande de valence (VB). Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les molécules d'oxygène (O₂) présentées sur la surface de ZnO pour former le radical (O₂^{•-}) et par conséquent, la formation du radical

OH^\bullet [54]. Les trous photogénérés dans la bande de valence réagissent avec les molécules d'eau ou avec les groupements hydroxydes (OH^-) pour former les radicaux hydroxyles OH^\bullet . Les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ et OH^\bullet sont responsable de la dégradation de la majorité des molécules organiques [55]. Les réactions de formation de ces radicaux sont données comme suit :



Une amélioration de l'activité catalytique de ZnO à été remarquée après l'ajout de H_2O_2 , le pourcentage de dégradation passe à 98 %. Ceci est dû à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles OH^\bullet . En effet, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réagit avec les électrons photogénérés et $\text{O}_2^{\bullet-}$ pour former les radicaux hydroxyles (Eq.(10) et Eq. (11)). Ces radicaux proviennent aussi de la décomposition de H_2O_2 (Eq. (1)).



En présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ le pourcentage de dégradation atteint 99,75 % au bout de 60 min d'irradiation. Cette augmentation est due à la réduction de la recombinaison des paires électrons trous (Eq (13)) [56], à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles OH^\bullet (Eq (3), Eq (7) et Eq (8)) et à la production d'autres espèces oxydantes tel que les radicaux anions de sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Eq (2) et Eq (3)).



Pour mettre en évidence l'influence de la concentration de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sur la l'activité photocatalytique de ZnO, nous avons varié la concentration de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de 0.5 à 1.5 mM. Les résultats obtenus sont rapportés sur la **figure III.12**. Ces résultats montrent que l'activité

photocatalytique de ZnO augmente lorsque la concentration en $K_2S_2O_8$ augmente. Elle atteint un rendement maximum de 97,79% pour une concentration de 1 mM au bout de 60 min. La diminution de taux de dégradation de BM pour une forte concentration de $K_2S_2O_8$ est due à la réaction des radicaux libres avec l'excès des persulfates selon les équations (14) et (15) et à leurs recombinaisons selon les équations (16) et (17) [57 ,58].

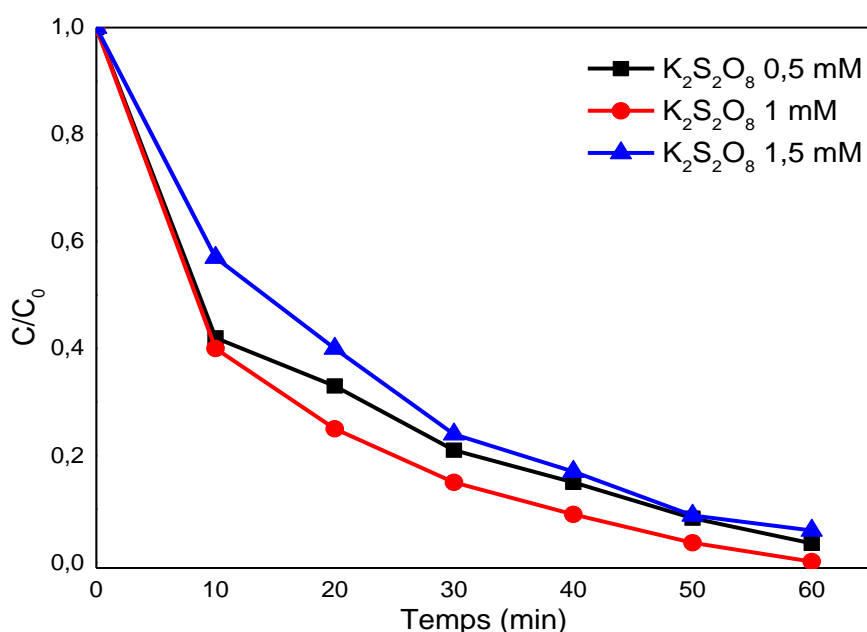


Figure III.12 : Photodégradation de BM pour différentes concentrations de $K_2S_2O_8$.

III.2.4- Cinétique de la photodégradation de BM

La représentation semi-logarithmique $\ln(c_0/c)$ en fonction du temps a donné des droites qui passent par l'origine (**figure III.13**), ce qui correspond à une cinétique de dégradation de premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants sont regroupés dans le **tableau III.1**. Ces résultats indiquent que la constante de vitesse de la réaction de la photodégradation de

BM en présence de ZnO + K₂S₂O₈ est 1.28, 1.48 fois plus grande que celle de ZnO + H₂O₂, et ZnO pur respectivement.

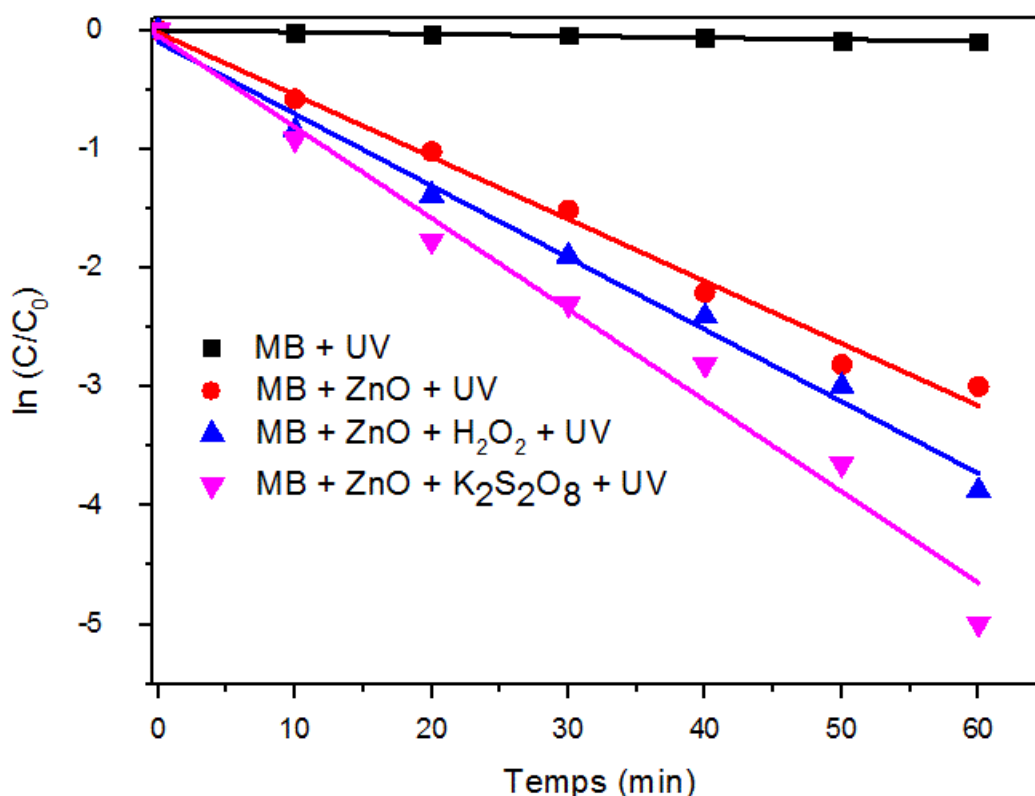


Figure III.13 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation de BM en présence de ZnO.

Tableau III.1 : Constantes de vitesse de dégradation de BM pour les différents systèmes

	BM seul	BM+ZnO	BM+ZnO + H ₂ O ₂	BM+ZnO+K ₂ S ₂ O ₈
La constante de vitesse (min ⁻¹)	1,75.10 ⁻³	5,23.10 ⁻²	6,05.10 ⁻²	7,76.10 ⁻²
Coefficient de corrélation	0,985	0,988	0,990	0,977

III.2.5 - Effet de la concentration de bleu de méthylène

L'effet de la concentration initial de BM sur l'activité photocatalytique de ZnO a été étudié en faisant varier la concentration de BM de 10 à 25 mg/l. Les résultats expérimentaux

obtenus sont illustrés sur la **figure III.14**. Ces résultats montrent que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (**Tableau III.2**). Ce résultat peut être expliqué comme suit: Quand la concentration initiale augmente, les molécules de colorant adsorbées à la surface du catalyseur augmentent et les sites actifs pour la génération des radicaux hydroxyles sont réduits [56]. En plus une forte concentration en colorant réduit le nombre de photon qui atteint la surface du catalyseur [59].

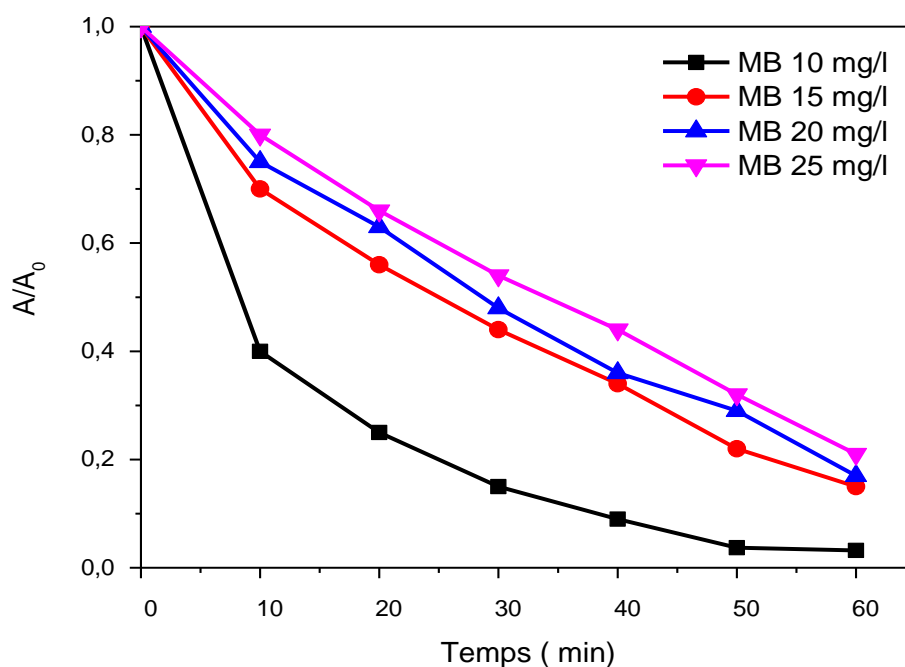


Figure III.14 : Cinétique de photodégradation de différentes concentrations de BM en fonction du temps d'irradiation.

Tableau III.2 : Pourcentage de dégradation de BM pour les différentes concentrations

Concentration de BM (mg/l)	10	15	20	25
Le pourcentage de dégradation (%)	96,85	84,89	82,93	81,22

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier l'élimination de Bleu de méthylène par un procédé d'oxydation avancé en particulier la photocatalyse et d'étudier l'effet de l'ajout d'un oxydant sur les propriétés photocatalytiques de ZnO.

L'oxyde de Zinc a été élaboré par la méthode micro-onde. La caractérisation de cet échantillon a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations, à savoir: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie IR. Les propriétés optiques ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible.

L'analyse structurale (DRX) de l'oxyde de zinc a montrée que la majorité des pics de diffraction sont indexés à la structure hexagonale Wurtzite avec un bon état de cristallisation, Ce qui confirme la formation du ZnO.

Des observations par MEB nous a permis également de constater une homogénéité de la surface constituée de grains sphériques, dont leurs tailles sont de l'ordre nanométrique.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existantes dans la poudre de ZnO pur, on notera en particulier la liaison de Zn-O.

L'étude optique indique que la plus grande absorption a été observée dans l'intervalle 400 - 600 nm, et que la longueur d'onde d'excitation maximale est de 380 nm. La valeur de gap optique déduite de ces mesures est de l'ordre de 2.97 eV.

Les résultats des tests photocatalytiques ont indiqué que le système ZnO/ UV/ $K_2S_2O_8$ présente une meilleure activité photocatalytique que les systèmes ZnO/UV/ H_2O_2 et ZnO/UV, avec un taux de dégradation de 99.75 % au bout de 60 min. La meilleur activité photocatalytique de ZnO en présence de $K_2S_2O_8$ est due à la production plus importante des radicaux hydroxyles OH^\cdot et des radicaux $SO_4^{\cdot-}$. Les résultats montrent également que l'activité photocatalytique de ZnO augmente lorsque la concentration en $K_2S_2O_8$ augmente puis diminue pour les fortes concentrations.

La cinétique de la photodégradation de MB pour tous les systèmes suit une réaction de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesses apparentes confirment que le système (MB+ZnO + $K_2S_2O_8$) donne la meilleure vitesse de dégradation.

Les résultats de l'étude de l'effet de la concentration du colorant sur l'activité photocatalytique montrent que l'efficacité de la dégradation diminue quand la concentration initiale en colorant augmente.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, Décembre (2008)
- [2] J. Swamy, The biodécoloration of textile dyes by the white rot fungustrametes versicolor, these doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March (1998).
- [3] O.D.Tyagi and M.Yadav, Classification of Dyes, A text book of synthetic dyes (Anmol publication pvt. limited.,ISBN -81-7041-349-4 (2001) 66-77.
- [4] M. Nupur, B. Pradeep, S. Prathibha, Review of the Mutagenicitu of Textile Dye Products. Universal Journal of Environnemental Research and Technology, Open Access Review Article, 2 (2012)1-18.
- [5] CRC Hanbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- [6] S. HAMMAMI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat (2008)
- [7] R. Androozzi, V.Caprio, A. Insolaet R.Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, Catal. Today 53(1999) 51-59.
- [8] W.W.Eckenfelder, D.L.Ford, A.Englande, Industrial Water Quality, fourth Edition, McGraw-Hill (2008).
- [9] H. J.H.Fenton, J. Chem.Soc, «hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids, 65(1987) 899-910.
- [10] S.H. Lin, C.C. Lo, Wat. Res, fenton process for traitement of desizing wastewater, 31 (1997) 2050-2056.
- [11] R. Sauleda, E. Brillas, Appl, Catal.B, Environ, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, 29 (2001) 135-145.

Références bibliographiques

- [12] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Kinetics of the Transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters : Rate Constants and model predictions, 41 (2002) 4225- 4232.
- [13] S.F. Kang, C.H. Liao, H.P. Hung, J. Hasard. *Mat*, Comparison of different oxidation Methods for recalcitrance removal of landfill leachate, 65 (1999) 317-333.
- [14] G. Zhang, F. Yang, M. Gao, X. Fang, L. Liu, *Electrochimica Acta*, Oxidative Degradation of azo dye by hydrogen peroxide electrogenerated in situ on anthraquinone mono sulphonate polypyrrole composite cathode with heterogeneous CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst, 53 (2002) 5155-5161.
- [15] J-M . HERMANN, C. GUILLARD, A. AGUELLERO, A. TEJEDOR, L. PIEDRA, A. FERNADEZ-ALBA, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [16] K-I. KONSTANTINOOU, A-T. ALBANIS, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 319-335.
- [17] M-R. OFFMANN, S-T. MARTIN, W. CHOI, D-W. BAHNEMANN, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews.*, 95(1995) 69-96.
- [18] H. GERISCHER, A. HELLER, The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 5261-5267.
- [19] J-M HERMANN, C. GUILLARD, A , AGUELLERO, A. TEJEDOR , L. PIEDRA, A. FERNADEZ-ALBA, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [20] P. Deka, R- C. Deka and Pankaj Bharali, Porous CuO nanostructure as reusable catalyst for oxidative degradation of organic water pollutants, *New Journal of Chemistry* (2015) 1-28
- [21] K-I. KONSTANTINOOU, A-T, ALBANIS, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 319-335.

Références bibliographiques

- [22] S. LACOMBE, T.-H. TRAN-HI, C. GUILLARD, J.M HERMANN, V.KELLER, N. KELLER, M-T. MAURETTE, P. PICHAT, T. PIGOT, C. PULGARIN, A-G. RINCON, D. ROBERT, La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité chimique*, 308-309 (2007) 2-16.
- [23] S.QOURZAL, M. TAMIMI, A. ASSABBANE, Y. AIT-ICHOU, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du naphthol en présence de TiO₂. *Comptes Rendus Chimie*, 10 (2007) 1187-1194.
- [24] A. MILLS, S.-K, LEE, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [25] M-R . OFFMANN, S- T. MARTIN, W.CHOI , D-W BAHNEMANN, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95(1995) 69-96.
- [26] C. CHEVALIER-CESAR, Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO hydrothermale et son application à la détection, Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2013).
- [27] Y. Paz , Preferential photodegradation- why and how ? *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 774-787.
- [28] D. Robert, A. Piscopo, J-V. Weber, Selective solar photodégradation of organopollutant mixtures in water, *Solar Energy*, 77 (2004) 553-558.
- [29] A. Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, thèse de magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [30] J.-M Hermann, Heterogeneous catalysis: state of art and present applications. *Topics in catalysis*, 34 (2005) 49 - 65.
- [31] H. Shokry Hassan, A-B.Kashout, I.Morsi and A-A-A.Nasser, Synthesis, characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO : In nanomaterials, *journal of basic and applied sciences* 3 (2014) 216-221.
- [32] D-F. Ollis, Kinetics of liquid phase photocatalysed reactions: an illuminating approach. *Journal of Physical Chemistry B*: 109 (2005) 2439-2444.
- [33] R. Andreozzi, V.Caprio, A.Insol and R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [34] P. K. Labhane, V. R. Huse, L. B. Patle, A. L. Chaudhari, G. H. Sonawane, Synthesis of Cu Doped ZnO Nanoparticles: Crystallographic, Optical, FTIR, Morphological and

Références bibliographiques

Photocatalytic Study , Journal of Materials Science and Chemical Engineering 3 (2015) 39-51.

[35] J-C. Cristtenden, Y. Zhang, D-W.Hand , D-L. Perram, E-G.Marchand, Solar detoxification of fuel-contaminated ground water using fixed-bed photocatalysts, Water Environment Research 68 (1996) 270-278.

[36] H.W. Kang, J. Leem, S.Y. Yoon and H.J. Sung, Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in a microfluidic system for photovoltaic application, Nanoscale, 6 (2014) 2840-2846.

[37] S-K Sharma, S.Heo, B.Lee, H.Lee,C.Kim, D-Y.Kim, Influence of growth temperature and post annealing on an n-ZnO/PGaN heterojunction diode, Current applied physics14 (2014) 1696-1702

[38] Y. Main Liu, Y. BenXia, L. Jun Wang, Q. Feng Su and W. Min Shi, Effect of grain size on the electrical properties of ultraviolet photodetector with ZnO/diamont film structure, journal of cristal growth 300 (2007) 353 – 357.

[39] Y.Zhen Zheng, J.Xing Zhao, S-Q. Bi, X. Tao, M. Huang, J-F. Chena, Dual interfacial modifications of hierarchically structured iodine-doped ZnO photoanodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells

[40] S. Baruah, M. Jaisai, R. Imani, M.M. Nazhd ans J. Dutta, Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods, Sci. Technol. Adv. Mater, 11 (2010) 055002.

[41] J.Peral, X. Domenech, D-F. Ollis, Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70(1997) 117-140.

[42] L. Zhang, D.Zhu, H.He, Q.Wang, L. Xing and X. Xue , Enhanced piezo/solar-photocatalytic activity of Ag/ZnO nanotetrapods arising from the coupling of surface plasmon resonance and piezophototronic effect, Journal of Physics and Chemistry of Solids 102 (2017) 27–33.

[43] X.Li, Q. Wang, Y. Zhao, W. Wu , J. Chen and H.Meng , Green Synthesis and Photocatalytic Performances for ZnO-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, J. Colloid Interface Sci (2013) 411 69.

[44] A.Khorsand and Al, Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study , Advanced powder technology 24 (2013) 618-624.

[45] G. Srinet, R.Kumar, V.Sajal, Effects of Ni doping on structural,optical and dielectric properties of ZnO, Ceramics International 36 (2013) 7557-7561.

[46] S. Akir, A. Hamdi1, A. Addad, Y. Coffinier, R. Boukherroub and A. Dakhlaoui Omrani, Facile synthesis of carbon-ZnO nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance, Applied surface science (2016) .

Références bibliographiques

- [47] T- M. Elmorsi, Y- M. Riyad, Z- H. Mohamed and H-M-H. Abd El Bary, Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazar.Mater.*174 (2010) 352–358.
- [48] C.S. Liu, C.P. Higgins, F. Wanget K. Shih, Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water », *Sep. Purif. Technol.* 91 (2012) 46-51.
- [49] J. Saien, A.R. Soleymaniet and J.H. Sun, Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe²⁺/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ for rapid dye destruction in aqueous media, *Desalination*, 279 (2011) 298–305.
- [50] U. Schwertman, *The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals : Advances in Soil Science*, 1. New York: Springer, (1985).
- [51] H-H. Huang, M- C. Lu and et J- N. Chen, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides , *Water Res*, 35 (2001) 2291-2299.
- [52] W-Y. WAng, A. Irawan and Y. Ku, Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube , *Water Research*, 42(2008), 4725-4732.
- [53] A-A. Mansur, H-S. Mansur, F.P Ramanery, L-C. Oliveira and P. P Souza, Green colloidal ZnS quantum dot/chitosan nano-photocatalysts for advanced oxydation processes study of the photodegradation of organic dey pollutants, *Appl. Catal. B: Environ* (2014) 158 269.
- [54] S. Mosleha,M-R. Rahimia, M.Ghaedib, K. Dashtianb and S.Hajatic , Sonochemical-assisted synthesis of CuO/Cu₂O/Cu nanoparticles as efficient photocatalyst for simultaneous degradation of pollutant dyes in rotating packed bed reactor: LED illumination and central composite design optimization, *Ult. Son. Chem* (2018) 40 601.
- [55] S. Mohammadzadeh ,M-E Olya, A-M. Arabi, A.Shariati and M-R. Khosravinikou , Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study *J. Environ. Sci.* (2015) 35 194
- [56] M. Giahi , N. Badalpoor, S. Habibi and H. Taghavi , Synthesis of CuO/ ZnO nanoparticles and their application for photocatalytic degradation of lidocaine HCl by the trial-and-error and Taguchi Method , *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 2176-2182.
- [57] H. Iboukhoulef, R. Douani, A. Amrane, A. Chaouchi and A. Elias, Heterogeneous Fenton like degradation of olive Mill waste water using ozone in the presence of BiFeO₃ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 383 (2019)112012

Références bibliographiques

- [58] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui and C. Petrier, Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: evidence of sulfate radical formation, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 580–587.
- [59] Y. Zong , Z.Li , X.Wang , J. Ma and Y. Men, synthesis and high photocatalytic activity of Au-doped ZnO nanoparticles, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10375 - 10382.

Références bibliographiques

Références bibliographiques
