



جامعة مولود معمري تيزي وزو
+ⵝⵓⵏⵓⵔⵉⵎⵎⵎⵔⵉⵔⵓⵣⵓ
UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Domaine : SCIENCES DE LA MATIÈRE
Filière : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

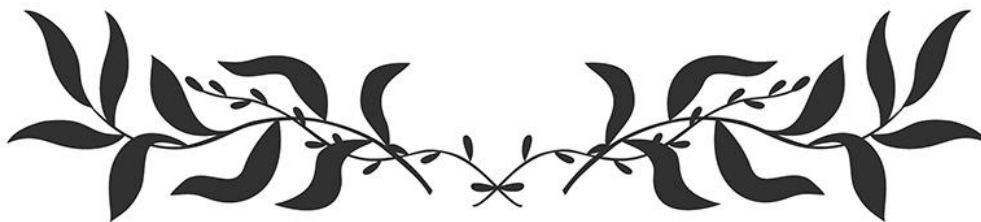
THÈME

*Élaboration D'une Hétérostructure Ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃
Pour La Photodégradation de La Rhodamine B Sous Les
Rayonnements UV Et Solaire*

Présenté par : **Boudjema TAREB**

Membres du jury :

- | | | | |
|-------------------|-----|-------|---------------|
| ▪ Lamia ABANE | MCB | UMMTO | Présidente |
| ▪ Djaouida ALLAM | MCB | UMMTO | Examinatrice |
| ▪ Hakima BOZETINE | MCA | UMMTO | Encadrante |
| ▪ Sabrina AZIRI | MCB | UMMTO | Co-encadrante |



Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au bon DIEU pour m'avoir accordé la force et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail tout au long de cette aventure. Sans Son soutien constant, rien n'aurait été possible.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers ceux qui ont joué un rôle crucial dans la réalisation de ce mémoire créatif. Tout d'abord, je remercie chaleureusement Mme. **Bozetine Hakima**, ma promotrice, pour sa guidance, son expertise et sa confiance en moi tout au long de ce parcours. De même, je suis profondément reconnaissant envers Mme. **Aziri Sabrina**, ma co-promotrice, pour son précieux soutien et ses conseils éclairés.

Je tiens à remercier du fond du cœur les membres du jury, Mme. **Abane Lamia** et Mme. **Allam Djaouida**, pour avoir accepté de juger ma soutenance. Leur expertise et leur évaluation ont été essentielles pour le succès de ce mémoire.

Un immense merci à **Yacina** et **Malika**, deux doctorantes dont l'aide précieuse a grandement contribué à la réussite de ce projet. Leur soutien inestimable a été une source d'inspiration pour moi.

Je n'oublie pas non plus de remercier tous les travailleurs du laboratoire de recherche en chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) pour leur environnement de travail propice à la recherche et leur collaboration.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers **les enseignants de l'Université MOULOUD MAMMERI de TIZI-OUZOU (UMMTO)** pour leur contribution essentielle à ma formation. Leur dévouement à l'éducation a été une source d'inspiration continue.

Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement **mes camarades et amis** pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements tout au long de cette aventure. Votre présence a rendu ce voyage encore plus significatif.







A mes parents,

Vous m'avez donné le goût du savoir et de la connaissance. Votre amour inconditionnel m'a porté tout au long de ce travail.

A mes frères et sœurs,





Votre soutien a été primordial pour accomplir ce travail. Vous avez cru en moi et vous vous êtes réjouis de mes réussites.

A mon épouse,

Tu as été mon havre de paix. Ta patience et ton réconfort m'ont permis d'avancer sereinement.

A mes amis,



Notre amitié est un pilier solide sur lequel je peux toujours compter. Vous avez encouragé chacun de mes efforts.



"Seul, on va plus vite. Ensemble, on va plus loin"

(Proverbe africain)

Liste des abréviations

CuO :	Oxyde de cuivre.
ZnO :	Oxyde de zinc.
Al₂O₃ :	Alumine (oxyde d'aluminium).
CZA :	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (catalyseur ternaire).
eV :	Électronvolt
nm :	Nanomètre
MEB :	Microscope Électronique À Balayage.
UV-Visible :	Ultraviolet-Visible (spectroscopie).
IR :	Infrarouge (spectroscopie).
RhB :	Rhodamine B (un colorant).
A₀ :	Absorbance initiale.
A_t :	Absorbance à un certain temps t.
K_{app} :	Constante apparente de dégradation.
t :	Temps.
min :	Minutes.
g :	Grammes.
ml :	Millilitres.
C° :	Degrés Celsius.
hν :	Photon
B_C :	Bande de conduction
B_V :	Bande de valence
COV :	Composés Organiques Volatils

Liste Des Figures

Figure I-1 : Processus De Photocatalyse Expliqué	5
Figure I-2 : Structure Cristalline De CuO.....	6
Figure I-3 : Structure Cristalline De Cu ₂ O	9
Figure I-4: Structures Cristallines De ZnO : Wurtzite, Zinc-Blende Et Rocksalt	11
Figure I-5 : Méthode De Synthèse Polyol Pour Les Nanomateriaux	15
Figure II-1 : Montage Expérimental Utilise Pour La Synthèse Des Nanoparticules	16
Figure II-2 : Évolution de la synthèse de l'oxyde cuivre par polyol à différentes températures	19
Figure II-3 : Évolution des températures lors de la synthèse des trois catalyseurs	20
Figure II-4 : Micrographie des poudres de CuO, ZnO, CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	22
Figure II-5 : Schéma fonctionnel de base des éléments d'un spectromètre UV-Visible à faisceau unique	22
Figure II-6 : Domaine UV-Visible	23
Figure II-7 : Régions approximatives d'absorption des différents types de liaisons (vibrations d'étirement uniquement)	24
Figure II-8 : Colonne d'électrons et la console électronique d'un microscope électronique à balayage	25
Figure II-9 : Structure granulaire du RhB et sa formule chimique	26
Figure II-10 : Spectre UV-Visible d'une solution diluée de Rhodamine B.....	27
Figure III-1 : Spectres Infrarouges de CuO, ZnO et CZA.....	31
Figure III-2 : Images MEB de (a,b) CuO, (c,d) ZnO et (e,f) CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	32
Figure III-3 : Spectre d'absorption UV-visible : (a) CZA dissout dans l'eau distillée (b) CZA en phase solide	33
Figure III-4 : Évolution du spectre d'absorption UV-Vis de la RhB en fonction du temps d'exposition à la lumière solaire sans catalyseur	34
Figure III-5 : Évolution du spectre d'absorption UV-Vis de la RhB en fonction de la durée d'exposition aux rayonnements solaire en présence de: (a) CuO, (b)ZnO et (c) CZA.....	35
Figure III.6 : Évolution de la décoloration du RhB en présence du nanocomposite CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (CZA) en fonction du temps d'irradiation par la lumière visible	36
Figure III.7 : Évolution des spectres d'absorption UV-Vis de la RhB en présence de : (a) CuO, (b) ZnO et (c) en présence de CuO/ZnO/CZA sous rayonnement UV	37
Figure III.8 : Réactivité photocatalytique de dégradation de la RhB en présence de différents photocatalyseurs (a) sous rayonnement solaire et (b) sous rayonnement UV	38
Figure III-9 : Photodégradation de la RhB en présence de CZA en présence : (a) rayonnement solaire et (b) rayonnement UV	39
Figure III.10 : Cinétique de dégradation photocatalytique : (a) Sous rayonnement solaire et (b) sous rayonnement UV.....	40
Figure III-11 : Mécanisme de Photodégradation Assistée par CuO et ZnO	42
Figure III-12 : Cycles de la photodégradation de la RhB en présence de CZA sous irradiation par la lumière solaire	43

Liste Des Tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques de CuO	7
Tableau I-2 : Propriétés de Cu ₂ O	9
Tableau I-3 : Caractéristiques Principales de ZnO.....	12
Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés et leurs propriétés	18
Tableau II-2 : Valeurs du pH avant et après l'ajout de l'ammoniac.....	21
Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B.....	27
Tableau III-1 Paramètres cinétiques pour la photodégradation de la Rhodamine B sous rayonnement visible en présence de différents photocatalyseurs	40
Tableau III-2 Paramètres cinétiques pour la photodégradation de la Rhodamine B sous rayonnement UV en présence de différents photocatalyseurs.....	41

Table des matières

Remerciement	I
Dédicaces	II
Liste des abréviations	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Table des matières	VI
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I. La Photocatalyse	3
I-1-1. Définition	3
I-1-2. Les avantages de la photocatalyse	4
I-1-3. Applications actuelles et perspectives prometteuses	4
I-1-4. Mécanisme de la photocatalyse	4
I-2. Les Oxydes Métalliques	6
I-2-1. Les oxydes de cuivre	6
I-2-1-1. Oxyde de cuivre (II) (CuO)	6
a. Propriétés Structurales	6
b. Propriétés Physiques	7
c. Propriétés électriques et magnétiques	7
d. Propriétés optiques	7
I-2-1-2. Oxyde de cuivre (I) (Cu₂O)	8
a. Propriétés Structurales	8
b. Propriétés Physiques	9
c. Propriétés électriques et magnétiques	9
d. Propriétés optiques	10

I-2-2. L'oxydes de zinc (ZnO)	10
a. Propriétés Structurales	10
b. Propriétés Physiques	11
c. Propriétés électriques et magnétiques	12
d. Propriétés optiques	12
I-3. Applications Des Oxydes Métalliques	13
I-3-1. Applications de CuO et Cu ₂ O	13
I-3-2. Applications de ZnO	13
I-4. Méthode de polyol	14
I-4-1. Principe de la méthode polyol	14
I-4-2. Avantages de cette méthode	15

Chapitre II : Méthodologie expérimentale et caractérisation des échantillons

II-1. Élaboration Des Catalyseurs	16
II-1-1. Montage expérimental utilisé	16
II-1-2. L'appareillage	17
II-1-3. Produits utilisés pendant les synthèses	17
II-1-4. Synthèse de l'oxyde de cuivre (CuO)	19
II-1-5. Synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO)	19
II-1-6. Synthèse du ternaire CuO-ZnO/Al ₂ O ₃ (CZA).....	20
II-2. Caractérisation Des Échantillons	22
II-2-1. Spectroscopie UV-Visible	22
II-2-2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	24
II-2-3. Microscope électronique à balayage (MEB)	25
II-3. Application A La Photocatalyse	26
II-3-1. La Rhodamine B	26
II-3-2. Préparation des solutions	27
II-3-3. La longueur d'onde d'absorption RhB	27
II-3-4. Test photocatalytque	28
II-3-5. Calcul de taux de dégradation	28
II-3-6. Cinétique de dégradation	29

Chapitre III : Résultats Et Discussion

III-1. Caractérisations Des Catalyseurs	30
III-1-1. Caractérisation infrarouge	30
III-1-2. Caractérisation microscopique (MEB)	31
III-1-3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible	33
III-2. Résultats Des Tests Photocatalytiques	34
III-2-1. Sous rayonnement visible	34
III-2-2. Sous rayonnement UV	37
III-2-3. Photodégradation sous lumière solaire et UV	40
III-2-4. Influence du mode d'irradiation sur le photocatalyseur CZA	41
III-2-5. Cinétique De La Photodégradation	41
III-2-6. Mécanisme de la photo dégradation	41
III-2-7. Régénération de photocatalyseur	43
Conclusion générale	44
Références	45

The page features decorative geometric shapes in the corners. In the top-right corner, there are overlapping triangles in shades of gray and black. In the bottom-left corner, there are overlapping triangles in shades of gray and black, mirroring the top-right design.

Introduccion Générale

L'eau est, sans aucun doute, une ressource vitale pour notre planète, indispensable à la survie de toutes les formes de vie, des êtres humains aux microorganismes, en passant par les animaux et les plantes. La disponibilité de l'eau joue un rôle central dans de nombreux phénomènes cruciaux pour la biosphère. Malheureusement, la pollution de l'eau est devenue un problème majeur, touchant aussi bien les rivières, les mers, les nappes phréatiques que les lacs. Cette pollution découle souvent du rejet non traité ou insuffisamment traité des eaux usées, entraînant une détérioration des écosystèmes aquatiques. Cette préoccupation est exacerbée dans le cas des effluents industriels. [1]

Les industries textiles utilisent des colorants qui peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement. Même à de faibles concentrations, leur présence dans l'eau est indésirable car elle réduit la pénétration de la lumière dans les systèmes aquatiques, retardant ainsi l'activité photosynthétique.

Au cours des dernières années, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau ont été développées pour remédier à ces problèmes. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. [2]

La photocatalyse se positionne comme une solution prometteuse pour éliminer les colorants polluants des eaux usées et pour purifier l'eau en utilisant la lumière solaire pour activer des photocatalyseurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de Zinc (ZnO), et d'autres oxydes métalliques [3]. Ces catalyseurs décomposent efficacement les colorants organiques, offrant ainsi une option écologique et économique pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants industriels. Cependant, plusieurs inconvénients, tels qu'une recombinaison élevée des charges photogénérées ou une surface spécifique insuffisante, peuvent limiter les performances de ces photocatalyseurs [4].

Les hétérostructures jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de l'activité photocatalytique des nanomatériaux. En combinant différentes nanostructures, elles permettent une meilleure séparation des charges photoinduites et une augmentation de la surface réactive, améliorant ainsi l'efficacité des réactions photocatalytiques pour la dégradation de polluants et la production d'hydrogène et autres applications. Des

hétérostructures telles que CuO-ZnO-Al₂O₃ [5], TiO₂/ZnO [6], BiVO₄/WO₃ [7], qui présentent des propriétés uniques pour diverses applications

Par ailleurs, le nanocomposite CZA, grâce à la synergie entre CuO, ZnO et Al₂O₃, démontre une efficacité photocatalytique remarquable pour la dégradation de polluants organiques et la purification de l'eau, avec une stabilité thermique adéquate et une surface spécifique élevée, favorisant l'adsorption de réactifs et augmentant la réactivité des catalyseurs. [8] Il convient de noter que la synthèse du ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃ peut se faire par plusieurs méthodes, par exemple la co-précipitation [9] ou la technique de mélange en parallèle de suspensions [10], offrant ainsi différentes options pour la préparation de ce matériau polyvalent aux propriétés exceptionnelles.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité photocatalytique d'une hétérostructure ternaire à base d'oxydes métalliques CuO-ZnO-Al₂O₃, synthétisés par la méthode polyol, pour la photodégradation de la Rhodamine B sous rayonnement UV et solaire.

Ce mémoire s'articule en trois chapitres:

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la photocatalyse, les oxydes métalliques et la méthode de synthèse polyol.

Le deuxième chapitre détaille la partie expérimentale, avec la synthèse des photocatalyseurs par voie polyol, leur caractérisation par différentes techniques, et le protocole des tests photocatalytiques.

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus concernant la caractérisation des matériaux et leur activité photocatalytique pour la dégradation de la Rhodamine B

Enfin, une **conclusion générale** met en lumière les principaux résultats exposés tout en ouvrant de nouvelles perspectives pour des travaux à venir.

The page features decorative geometric shapes in the corners. In the top-right and bottom-left corners, there are overlapping triangles and polygons in shades of gray and black, creating a modern, abstract design.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Dans ce chapitre, nous entreprendrons un classement méthodique des éléments clés de notre étude. Nous plongerons dans le domaine de la photocatalyse, en mettant en lumière son importance croissante dans diverses applications environnementales et technologiques. Nous poursuivrons en nous penchant sur les oxydes métalliques, nous explorerons en détail leurs propriétés fondamentales. Enfin, nous aborderons la méthode de synthèse par polyol, qui joue un rôle fondamental dans la fabrication de nanomatériaux pour des applications diverses.

I. LA PHOTOCATALYSE

I-1-1. Définition :

La photocatalyse est une technologie pleine de potentiel pour la synthèse chimique durable et efficace qui utilise des catalyseurs pour accélérer des réactions chimiques en présence de lumière. Elle peut être utilisée pour la production d'énergie renouvelable, ainsi que pour la dépollution de l'eau et de l'air. Cependant, bien que la photocatalyse soit un processus qui utilise des matériaux spécifiques, appelés photocatalyseurs, pour déclencher des réactions chimiques sous l'effet de la lumière, il reste encore des défis importants à surmonter avant de pouvoir l'utiliser à grande échelle.

Il est important aussi de souligner qu'il existe deux types de photocatalyse :

- La photocatalyse hétérogène : Dans ce type de photocatalyse, le photocatalyseur est un matériau solide qui est capable de catalyser des réactions chimiques en présence de lumière. Le matériau solide est généralement un oxyde métallique, comme le dioxyde de titane. Ce type de photocatalyse est utilisé pour décomposer des polluants organiques dans l'eau et l'air.

- La photocatalyse homogène : Dans ce type de photocatalyse, le photocatalyseur est une molécule organique qui est capable de catalyser des réactions chimiques en présence de lumière. Ce type de photocatalyse est utilisé pour des réactions organiques, comme la synthèse de médicaments. Cependant, elle est moins courante que la photocatalyse hétérogène en raison de sa complexité et de son coût élevé. [11]

I-1-2. Les Avantages De La Photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages. Elle réduit les déchets toxiques, consomme moins d'énergie, utilise efficacement la lumière solaire, permet des réactions difficiles et produit des carburants propres. De plus, c'est une technologie respectueuse de l'environnement, ne générant ni déchets dangereux ni produits chimiques nocifs, tout en utilisant l'énergie solaire.

I-1-3. Applications Actuelles Et Perspectives Prometteuses :

La photocatalyse trouve de nombreuses applications, notamment dans la production de produits chimiques fins, la décontamination de l'eau et de l'air, la création d'hydrogène et d'autres sources d'énergie renouvelable, la fabrication de matériaux fonctionnels, l'optimisation des réactions chimiques via des réacteurs photocatalytiques, et la capacité à contrôler des conditions environnementales telles que la température, la pression et la lumière.

De plus, la photocatalyse ouvre des perspectives prometteuses, comme la production d'hydrogène à partir de l'eau, la dégradation de polluants organiques et la création de carburants solaires. Elle représente ainsi un moyen potentiel de résoudre des problèmes environnementaux et énergétiques actuels, tout en contribuant au développement de nouvelles technologies pour l'avenir.

I-1-4. Mécanisme De La Photocatalyse :

Les réactions photocatalytiques impliquent l'absorption de photons par un catalyseur, qui génère des paires d'électrons - trous. Ces porteurs de charge peuvent ensuite interagir avec les molécules de réactifs pour déclencher des réactions chimiques. Les principales étapes de la photocatalyse sont données par la **Figure I-1**.

Les différents types de catalyseurs et leurs propriétés peuvent influencer ce mécanisme, il est important de souligner l'importance de la séparation efficace des charges pour permettre aux électrons et aux trous de se déplacer vers les sites actifs, ainsi que l'absorption de la lumière et l'efficacité de la réaction.

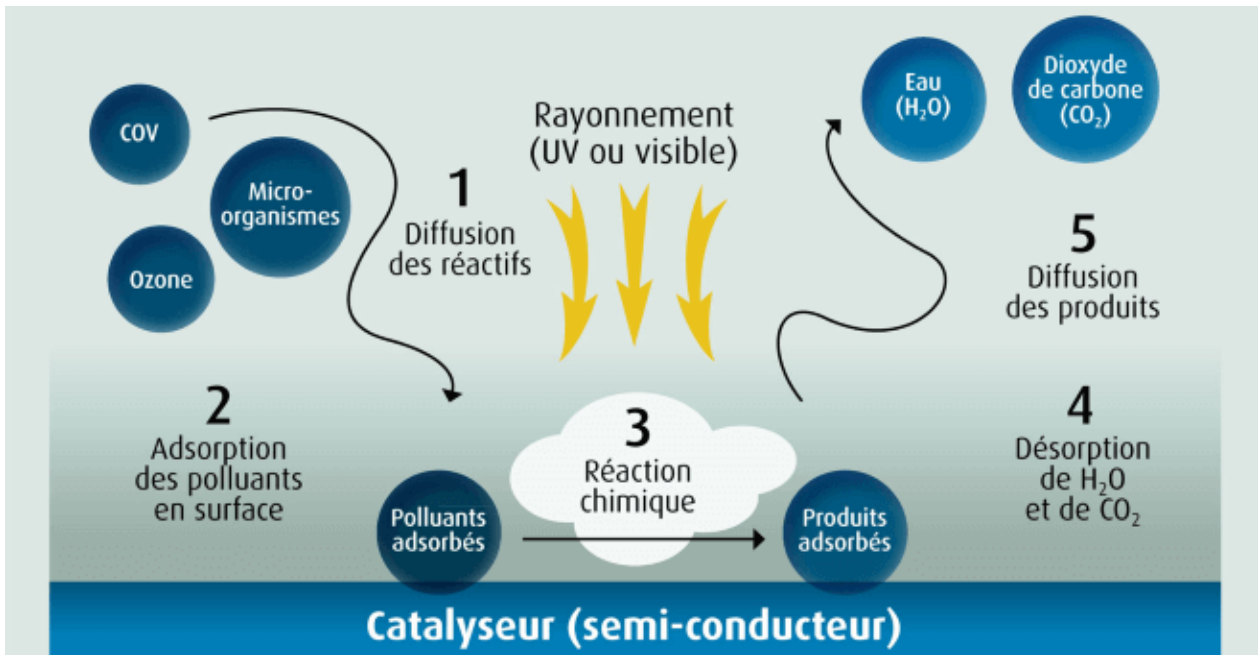


Figure I-1 : Processus de Photocatalyse Expliqué [12]

Le mécanisme photocatalytique met en jeu les réactions d'oxydo-réduction suivantes à la surface du semi-conducteur sous irradiation lumineuse :



Les radicaux $\text{OH}\cdot$ et $\text{O}_2^{\cdot-}$ générés pendant le processus de photocatalyse sont responsables de l'attaque et de la dégradation des polluants organiques.

Les différents types de photocatalyseurs et leurs propriétés peuvent influencer ce mécanisme, il est important de souligner l'importance de la séparation efficace des charges pour permettre aux électrons et aux trous de se déplacer vers les sites actifs, ainsi que l'absorption de la lumière et l'efficacité de la réaction. [13.14]

I-2. LES OXYDES MÉTALLIQUES

I-2-1. Les Oxydes De Cuivre :

L'oxyde de cuivre est un composé chimique courant qui se présente sous différentes formes, notamment le CuO et le Cu_2O . Il est largement utilisé dans l'industrie en raison de ses propriétés physiques et chimiques intéressantes, telles que sa conductivité électrique, sa stabilité thermique, sa capacité catalytique, et d'autres propriétés significatives. De plus, l'oxyde de cuivre est également étudié dans le domaine de l'énergie, en particulier dans les applications liées aux cellules solaires et aux batteries. Ces propriétés uniques font de l'oxyde de cuivre un matériau prometteur pour une large gamme d'applications. [15]

I-2-1-1. Oxyde De Cuivre(II) (CuO) :

a. Propriétés Structurales :

Le CuO (oxyde de cuivre II) est un composé chimique solide qui se cristallise dans une structure appelée réseau de Bravais monoclinique centré en C2/c (**Figure I-2**). Cela signifie que les atomes de cuivre et d'oxygène sont arrangés d'une certaine manière dans une structure cristalline. Dans le CuO , chaque atome de cuivre est lié à quatre atomes d'oxygène situés dans un plan, formant une structure de chaînes. Les atomes d'oxygène, quant à eux, sont liés à quatre atomes de cuivre, formant une structure de tétraèdre déformé. [16]

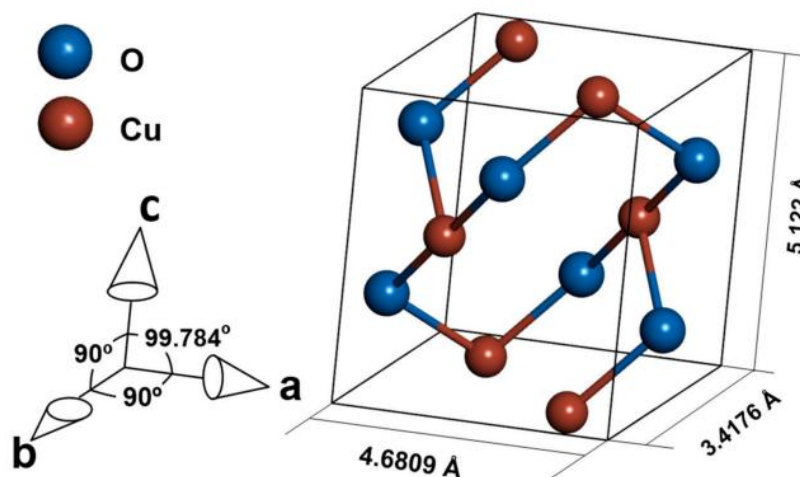


Figure I-2 : Structure Cristalline de CuO

b. Propriétés Physiques :

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre se présentent sous forme d'une poudre brune-noire. Elles peuvent être réduites en cuivre métallique lorsqu'elles sont exposées à de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone à haute température. Les propriétés physiques de ces nanoparticules sont mentionnées dans la **Tableau I-1**.

Tableau I-1 : Caractéristiques de CuO [17]

Propriété	Valeur ou Description
Structure Cristalline	Réseau de Bravais monoclinique centré en C2/c
Apparence	Poudre brun-noir
Densité	6,31 g/cm ³ (0,227 lb/in ³)
Masse Molaire	79,55 g/mol
Point de Fusion	1201°C (2194°F)
Point d'Ébullition	2000°C (3632°F)
Solubilité	Insoluble dans l'eau, peut être réduit

c. Propriétés électriques et magnétiques :

Le CuO est un oxyde de cuivre qui se comporte comme un semi-conducteur de type p, ayant une bande interdite de 1,2 à 1,4 eV. Contrairement à la cuprite supraconductrice à haute température, il est composé uniquement de liaisons Cu-O et affiche une faible conductivité avec des résistivités variables. De plus, le CuO est antiferromagnétique. Les oxydes de métaux de transition, dont le CuO, suscitent un vif intérêt dans la recherche en chimie en raison de leurs propriétés uniques. Ils sont explorés pour leurs applications potentielles en catalyse, électronique, énergie solaire, stockage magnétique, ainsi que pour leurs propriétés photovoltaïques et photoconductrices dues à leurs structures cristallines à bande interdite étroite. Cette classe d'oxydes de métaux de transition constitue un domaine de recherche passionnant en chimie. [18-20]

d. Propriétés Optiques :

Les nanoparticules de CuO présentent une bande d'absorption étendue dans la région bleu-vert du spectre visible, et la taille de ces particules peut être ajustée grâce à diverses

méthodes de synthèse, ce qui impacte la largeur et l'intensité de cette bande d'absorption. De plus, la morphologie du CuO, comme les nanoparticules, les nanofils ou les nanorubans, influence également les propriétés optiques du matériau.

Les nanoparticules de CuO possèdent une forte absorption dans la région des UV, avec un pic d'absorption se situant à 260 nm. Elles produisent également une photoluminescence dans la région visible, avec un pic d'émission à 420 nm. Ces propriétés optiques peuvent être utilisées dans diverses applications telles que la photocatalyse, la photodétection ou encore la production d'énergie solaire. En conséquence, le CuO absorbe fortement le spectre visible avec une faible transparence pour les échantillons nanostructurés, tandis que pour les échantillons plus volumineux, l'absorption se situe dans la région UV, en raison de la bande interdite plus large. [21-23]

I-2-1-2. Oxyde De Cuivre(I) (Cu_2O) :

a. Propriétés Structurales :

Le Cu_2O est l'un des trois oxydes de cuivre bien connus. Sa structure cristalline représentée par la **Figure I-3** est cubique simple de Bravais. Il contient six atomes dans sa maille élémentaire, avec quatre atomes de cuivre disposés selon un réseau cubique centré sur les faces et deux atomes d'oxygène sur des sites tétraédriques. Les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés à deux atomes d'oxygène les plus proches, tandis que les atomes d'oxygène sont coordonnés à quatre atomes de cuivre voisins. [24]

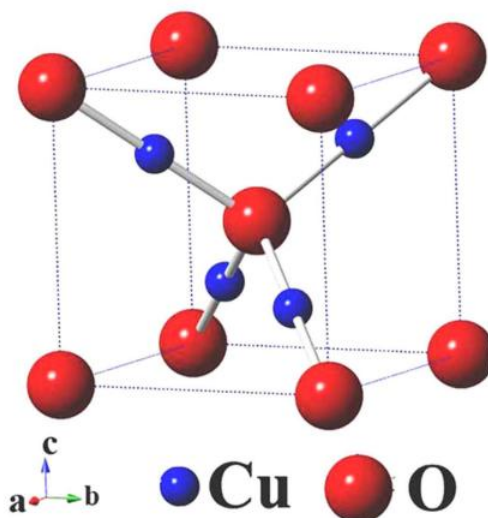


Figure I-3 : Structure Cristalline de Cu_2O

La structure cristalline du Cu_2O est souvent décrite comme un empilement de cubes où les atomes d'oxygène occupent les coins et le centre de chaque cube, tandis que les atomes de cuivre se situent dans les espaces interstitiels. Cette structure est caractéristique de l'oxyde de cuivre monovalent, appelé également cuprite. Dans cette structure, les ions oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$. Les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel en forme de "d'haltères" O-Cu-O, similaire à la structure de la délafossite CuFeO_2 . [25]

b. Propriétés Physiques :

L'oxyde cuivreux ou Cu_2O possède une apparence solide de couleur rouge, les propriétés de cet oxyde sont regroupées dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2 : Propriétés de Cu_2O [26]

Propriété	Valeur ou Description
Structure Cristalline	Cubes avec Cu aux coins, O au centre
Apparence	Solide de couleur rouge
Densité	6 g/cm ³
Masse Molaire	143,09 g/mol
Point de Fusion	1232°C
Point d'Ébullition	1800°C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, réagit avec les acides

c. Propriétés électriques et magnétiques :

L'oxyde Cu_2O est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite de 2,17 eV et une énergie de liaison de l'exciton élevée (140 eV). Ses propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13%. [27]

Le Cu_2O présente des propriétés magnétiques variables en fonction de sa composition et de son traitement. Il peut être diamagnétique, paramagnétique ou même ferromagnétique, en

particulier lorsque des impuretés magnétiques sont introduites. Ces propriétés magnétiques flexibles en font un matériau d'intérêt pour des applications en électronique et en spintronique. [28]

d. Propriétés Optiques :

Le Cu_2O est reconnu pour ses propriétés semi-conductrices de type p. Sa large bande interdite, mesurant 2,17 eV, lui confère une transparence aux longueurs d'onde supérieures à 580 nm (domaine du jaune). Il convient de noter que la bande interdite peut varier dans le cas des couches minces par rapport à l'oxyde cuivreux massif et pur, et que souvent, c'est le gap optique qui est considéré pour les couches minces plutôt que la bande interdite. Cette propriété en fait un matériau potentiel pour être utilisé comme oxyde transparent conducteur de type p.

En conséquence, le Cu_2O suscite un vif intérêt dans la recherche, en particulier dans le domaine du photovoltaïque et de l'électronique transparente. Il est prometteur pour des applications dans ces domaines en raison de sa transparence partielle à la lumière visible et de ses propriétés semi-conductrices. [29-31]

1-2-2. L'oxydes De Zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène. Ce composé inorganique se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau. Le ZnO suscite un grand intérêt pour ses propriétés de semi-conducteur et ses applications potentielles en optoélectronique, notamment pour les LED et autres dispositifs. De plus, il possède des propriétés piezoélectriques utiles dans les capteurs.

a. Propriétés Structurales :

Le ZnO , ou oxyde de zinc, est un matériau semi-conducteur qui se distingue par sa structure cristalline principale, la wurtzite. Dans cette structure, les atomes de zinc (Zn) et d'oxygène (O) s'organisent de manière hexagonale. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène, formant une disposition tétraédrique. Cette coordination atomique confère au ZnO des propriétés à la fois semi-covalentes et semi-ioniques.

Le ZnO peut également adopter d'autres structures cristallines, telles que la zinc-blende et la rocksalt, sous certaines conditions de pression ou de croissance épitaxiale. Ces variations structurales ont un impact significatif sur les propriétés électroniques, optiques et mécaniques du matériau. C'est pourquoi le ZnO suscite un grand intérêt dans divers domaines, notamment l'électronique, l'optoélectronique et la catalyse. [32] Les trois structures cristallines de ZnO sont données par la **Figure I-4**.

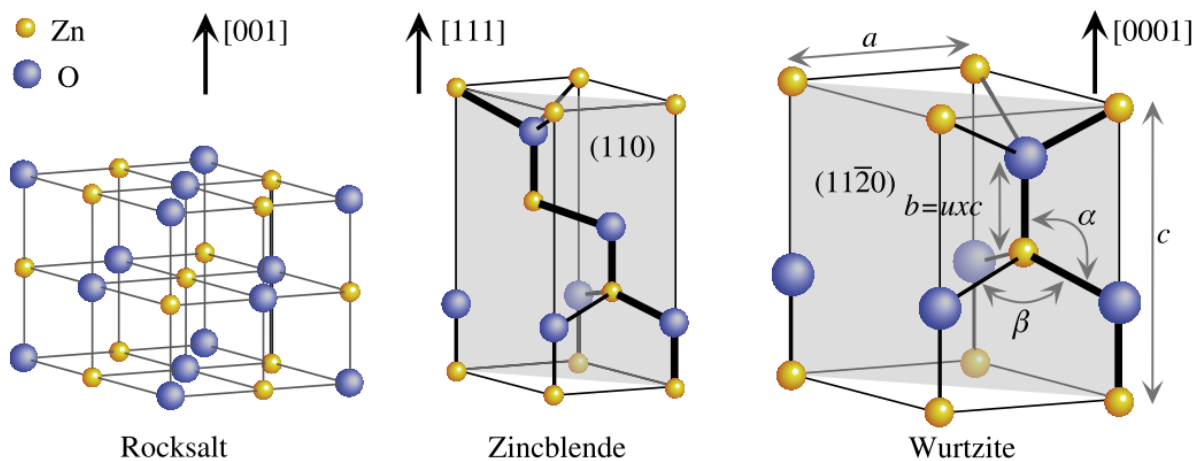


Figure I-4: Structures Cristallines de ZnO : Wurtzite, Zinc-Blende et Rocksalt

b. Propriétés Physiques :

Le dioxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique avec une masse moléculaire d'environ 81,4 g/mol. Il se présente sous forme de poudre blanche ou de cristaux hexagonaux blancs à jaunâtres et est inodore. Les caractéristiques principales de l'oxyde de zinc sont notées dans le **Tableau I-3**.

Le ZnO est amphotère, réagissant avec les acides pour former des sels de zinc et avec les bases fortes pour former des zincates. Il réagit également avec le dioxyde de carbone dans l'air humide pour former un oxycarbonate. Il peut changer de couleur sous forte chaleur, mais retrouve sa couleur initiale en refroidissant. [33]

Tableau I-3 : Caractéristiques Principales de ZnO

Propriété	Valeur ou Description
Structure Cristalline	Principalement Wurtzite, avec variations
Apparence	Poudre blanche ou cristaux hexagonaux
Densité	5,6 g/cm ³
Masse Molaire	81,4 g/mol
Point de Fusion	1974°C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides
Amphoterie	Réagit avec acides et bases

c. Propriétés Electriques Et Magnétiques :

Le ZnO est un semi-conducteur avec une bande interdite d'énergie d'environ 3,3 électronvolts, et il est classé comme semi-conducteur de type n, ce qui signifie qu'il a un excès d'électrons favorisant la conduction électrique. Le ZnO pur présente une mobilité élevée des porteurs de charge, ce qui facilite le mouvement des électrons sous l'influence d'un champ électrique, en plus de posséder une bonne conductivité thermique et électrique. [34]

En outre, le ZnO revêt une grande importance dans le domaine de la spintronique, en particulier dans les nanocristaux, en raison de ses propriétés magnétiques. Des recherches récentes ont montré la possibilité du ferromagnétisme à température ambiante, et l'influence des effets de surface et des imperfections sur ces propriétés est un domaine d'étude clé. Ces découvertes ouvrent la voie à de nouvelles avancées dans le domaine des matériaux magnétiques. [35]

d. Propriétés Optiques :

Le ZnO est un semiconducteur à grand gap direct (3.37 eV) qui présente une forte absorption dans l'ultraviolet et une bonne transparence dans le visible. Ses propriétés optiques sont dominées par des effets excitoniques prononcés jusque dans le visible du fait de la grande énergie de liaison de l'exciton dans ZnO.

En diminuant la taille des particules à l'échelle nanométrique, les propriétés optiques du ZnO sont modifiées par des effets de confinement quantique, avec augmentation du gap optique et décalage du spectre d'absorption vers les hautes énergies. [36]

I-3. APPLICATIONS DES OXYDES MÉTALLIQUES

I-3-1. Applications De CuO Et Cu₂O :

La photocatalyse est une application clé de CuO, servant à dégrader les colorants organiques dans les eaux usées industrielles sous l'influence de la lumière solaire. Cette méthode économique et efficace est prometteuse pour éliminer les composés organiques toxiques.

CuO joue également un rôle essentiel dans la catalyse environnementale, offrant une activité catalytique supérieure à faible coût. [37] Dans les cellules photovoltaïques, les nanoparticules d'oxyde de cuivre améliorent considérablement l'efficacité des cellules solaires lorsqu'elles sont combinées avec des polymères conducteurs. En biologie, ces nanoparticules ont des applications antimicrobiennes, luttant contre les bactéries, les champignons et les virus. [38]

Cu₂O, composé de dioxyde de cuivre, est polyvalent, améliorant l'efficacité des cellules solaires en électronique et servant à la fabrication de capteurs environnementaux ultrasensibles. [39] En biologie, Cu₂O est un puissant agent antimicrobien efficace contre diverses micro-organismes. Enfin, Cu₂O est employé en photocatalyse pour purifier l'eau en éliminant les composés organiques toxiques. [40]

I-3-2. Applications De ZnO :

Le dioxyde de zinc (ZnO) présente un large éventail d'applications potentielles dans la technologie. Il peut être utilisé pour créer des jonctions pn dans les semi-conducteurs, ce qui permet la fabrication de dispositifs tels que des mémoires non volatiles à commutation de résistance. De plus, le ZnO est exploré pour les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser (LD), mais l'efficacité lumineuse des LED à base de ZnO reste un défi. Les nanotiges de ZnO sont également étudiées en tant qu'émetteurs de champ, ce qui pourrait être utile dans les écrans plats. Enfin, le ZnO est envisagé dans le domaine de la spintronique et pourrait jouer un rôle dans le stockage de données magnétiques à l'échelle nano. [41]

Le ZnO est également utilisé en photocatalyse pour traiter les eaux usées contaminées par des colorants textiles. Ses propriétés photocatalytiques exceptionnelles, comme la formation de paires électron-trou sous l'impact de la lumière UV ou visible, permettent de dégrader efficacement les colorants organiques. De plus, le ZnO est non toxique, abordable et polyvalent dans la décomposition de différents colorants, ce qui en fait un choix prometteur pour le traitement des eaux usées industrielles. [42]

I-4. MÉTHODE DE POLYOL

La synthèse de nanoparticules est un domaine de recherche important en nanotechnologie qui vise à produire des nanoparticules avec des tailles, des formes et des propriétés spécifiques pour des applications diverses. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients en fonction des propriétés souhaitées des nanoparticules.

La synthèse de nanoparticules peut se faire par des méthodes chimiques comme la méthode sol-gel ou la précipitation chimique en solution. Des méthodes biologiques et des techniques physiques sont aussi employées comme l'ablation laser pulsé ou la pyrolyse par pulvérisation. [43]

I-4-1. Principe De La Méthode Polyol :

La méthode du polyol est une méthode chimique utilisée pour la synthèse de nanoparticules (**Figure I-5**). Elle repose sur l'utilisation d'un liquide non aqueux (polyol) qui sert à la fois de solvant et d'agent réducteur. Cette méthode présente l'avantage de minimiser l'oxydation de surface et l'agglomération des particules, permettant un contrôle flexible de leur taille, texture et forme. Le procédé polyol est également capable de produire des nanoparticules à grande échelle. Si la synthèse est effectuée à une température modérément élevée avec un contrôle précis de la croissance des particules, le procédé polyol peut être considéré comme une méthode sol-gel dans la synthèse de l'oxyde. L'éthylène glycol est le solvant le plus souvent utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique en raison de sa forte capacité de réduction, de sa constante diélectrique élevée et de son point d'ébullition élevé. En outre, le procédé polyol a été utilisé avec succès pour la synthèse d'alliages bimétalliques et de nanoparticules à noyau-coquille (core-shell). [44]

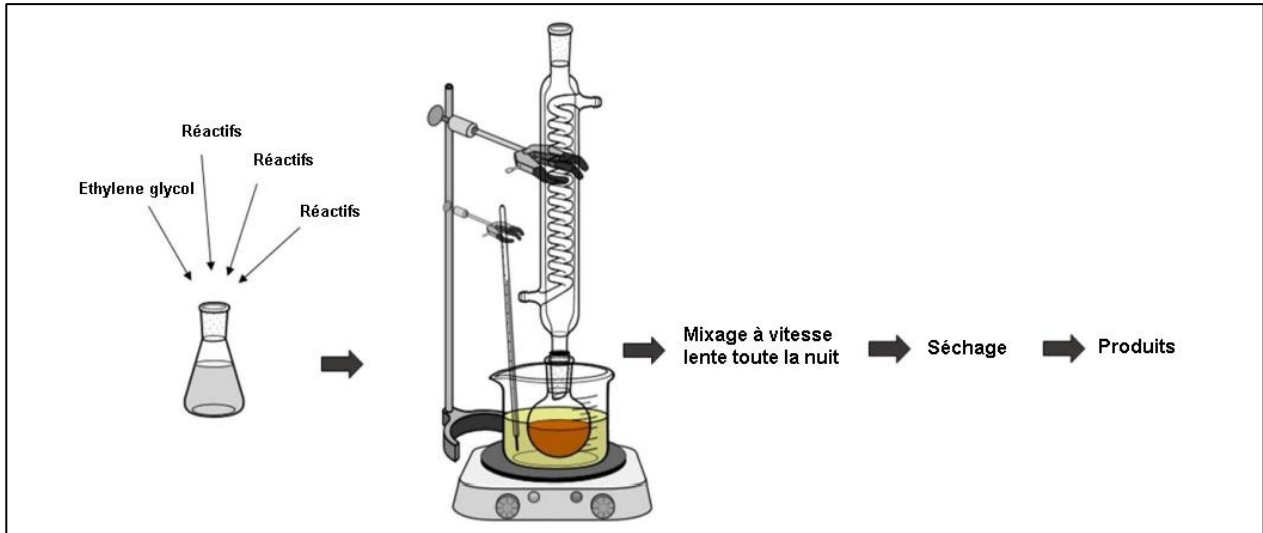


Figure I-5 : Méthode de Synthèse Polyol pour les Nanomatériaux

I-4-2. Avantages De Cette Méthode :

La méthode de polyol pour la synthèse de nanoparticules présente plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir des nanoparticules uniformes et offre un contrôle précis sur leur taille et leur morphologie. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, nécessitant généralement des précurseurs métalliques, des polyols et parfois des agents stabilisants. Elle peut être adaptée pour divers types de nanoparticules, en en faisant une approche polyvalente pour la fabrication de nanomatériaux aux propriétés variées. [45]

The page features decorative geometric shapes in the corners. In the top right, there are overlapping triangles in shades of gray and black. In the bottom left, there are overlapping triangles in shades of dark gray and black.

Chapitre II

Méthodologie expérimentale et caractérisation
des échantillons

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthodologie expérimentale utilisée pour la synthèse des poudres de ZnO pur, de CuO pur et du ternaire CuO-ZnO/Al₂O₃. De plus, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés physico-chimiques des échantillons obtenus.

II-1. ÉLABORATION DES CATALYSEURS

II-1-1. Montage Expérimental Utilisé :

Le montage à reflux est utilisé pour accélérer les réactions chimiques en maintenant une température constante, sans aucune perte de matière. Les composants nécessaires à ce montage sont représentés dans la **Figure II-1** et sont les suivants :

Composants de montage :

- Ballon mono col contenant la solution et un barreau aimanté
- Réfrigèrent (l'eau de robinet a été utilisée comme liquide de refroidissement)
- Thermomètre
- Plaque chauffante avec agitateur magnétique
- Cristallisoir contenant de l'huile de silicone
- Support



Figure II-1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse des nanoparticules

Pendant le processus de synthèse, le mélange réactionnel subit une ébullition. Des gouttes de liquide se forment et tombent régulièrement dans le mélange, tandis qu'un condensat se forme sur les parois froides du réfrigérant. Les vapeurs des réactifs, des produits et du solvant s'élèvent et se dirigent vers le réfrigérant. En raison de la différence de température, ces vapeurs se condensent et retournent dans le milieu réactionnel sous forme liquide. À partir d'une certaine température, on peut observer une vapeur orangée à l'extrémité du réfrigérant, indiquant l'ébullition du solvant utilisé. Pour assurer une homogénéisation des réactifs, le mélange est chauffé dans un bain d'huile de silicone.

II-1-2. L'appareillage :

pH mètre : Le pH-mètre est un instrument de mesure essentiel pour évaluer le pH d'une solution. Son fonctionnement repose sur la mesure de la différence de potentiel électrique entre une électrode de mesure immergée dans la solution et une électrode de référence. En plongeant les deux électrodes dans la solution à mesurer, le pH-mètre affiche directement la valeur du pH sur son écran. Cet appareil permet une mesure précise et rapide du pH, qui indique l'acidité ou la basicité d'une solution.



Étuve de séchage : L'étuve de séchage est un équipement essentiel en chimie permettant de sécher et stabiliser les poudres. Il se compose d'une enceinte hermétique chauffée à des températures contrôlées, éliminant les résidus de liquide présents dans les poudres. Ce processus prévient l'agglomération des particules et assure leur stabilité.



L'étuve contribue également à consolider les particules, améliorant ainsi leur durabilité. Cet appareillage est largement utilisé en laboratoire pour garantir la qualité et la fiabilité des poudres synthétisées.

II-1-3. Produits Utilisés Pendant Les Synthèses :

Les différentes synthèses ont été effectuées dans le laboratoire de recherche en chimie appliquée et génie chimique (LCAGC), où tous les moyens nécessaires ont été mis en place pour mener à bien ce travail. Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés sont regroupés dans le **Tableau II-1**.

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés et leurs propriétés

Produits	Formule chimique	M(g/mol)	T ^{éb} (°C)	Degrés de pureté (%)
 Nitrate de cuivre (II) trihydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241.60	114	99
 Nitrate de zinc hexahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.48	105	98
 Nitrate d'aluminium Nonahydraté	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	135	98
 L'hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	35.05	24.4	33-35
 Éthylène glycol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.07	197	100

II-1-4. Synthèse De L'oxyde De Cuivre (CuO):

Préparation du mélange réactionnel : 4,684 g de nitrate de cuivre trihydraté ont été ajoutés avec précision à 25 ml d'éthylène glycol dans un ballon à col unique.

Chauffage et dissolution : Le dispositif a été chauffé pendant 15 minutes à 70 °C pour permettre la dissolution complète du nitrate de cuivre trihydraté dans l'éthylène glycol.

Réaction sous conditions spécifiques : La température a été maintenue à 120 °C pendant 1 heure, puis augmentée à 180 °C et maintenue pendant deux heures. La **Figure II-2** illustre l'évolution de la synthèse de l'oxyde cuivre par polyol à différentes températures.



Figure II-2 : Évolution de la synthèse de l'oxyde cuivre par polyol à différentes températures

II-1-5. Synthèse De L'oxyde De Zinc (ZnO) :

Préparation du mélange réactionnel : 5,941 g de nitrate de zinc hexahydraté ont été ajoutés avec précision à 25 ml d'éthylène glycol dans un ballon à col unique.

Chauffage et dissolution : Le dispositif a été chauffé pendant 15 minutes à 70 °C pour permettre la dissolution complète du nitrate de zinc hexahydraté dans l'éthylène glycol.

Réaction sous conditions spécifiques : La température a été maintenue à 120 °C pendant 1 heure, puis augmentée à 180 °C et maintenue pendant deux heures

II-1-6. Synthèse Du Ternaire CuO-ZnO/Al₂O₃ (CZA) :

On dissout 4,684 g de nitrate de cuivre trihydraté Cu(NO₃)₂.3H₂O dans 25 ml d'éthylène glycol et 5,941 g nitrate de zinc Zn(NO₃)₂.6H₂O dans 25 ml d'éthylène glycol. Les deux solutions obtenues sont ensuite mélangées et chauffées dans un ballon à col unique placé à l'intérieur d'un cristalliseur contenant de l'huile de silicone pour maintenir la température constante. Un montage à reflux avec un réfrigérant a été utilisé pour faciliter la réaction chimique. Nous avons augmenté progressivement la température jusqu'à atteindre 70°C, puis nous avons maintenu cette température pendant 15 minutes pour assurer une dissolution complète des nitrates. Après cela, à 120°C, nous avons ajouté progressivement 15 g de nitrate d'aluminium nonahydraté Al (NO₃)₃.9H₂O dans le mélange réactionnel. Cette étape permet un contrôle précis de l'incorporation d'aluminium dans le ternaire CuO-ZnO/Al₂O₃, évitant ainsi des réactions indésirables ou la formation de produits non souhaités.

Nous avons maintenu le chauffage du mélange pendant une heure à 120°C, ce qui a entraîné l'évaporation de solvant qui est ensuite condensé au contact du réfrigérant. En prolongeant la période de chauffage de deux heures supplémentaires à 180°C, nous avons favorisé la réaction de décomposition des nitrates métalliques en oxydes, ce qui s'est manifesté par l'émission d'une vapeur orangée par le haut du réfrigérant.

La **Figure II-3** représente l'évolution des températures lors de la synthèse des trois catalyseurs.

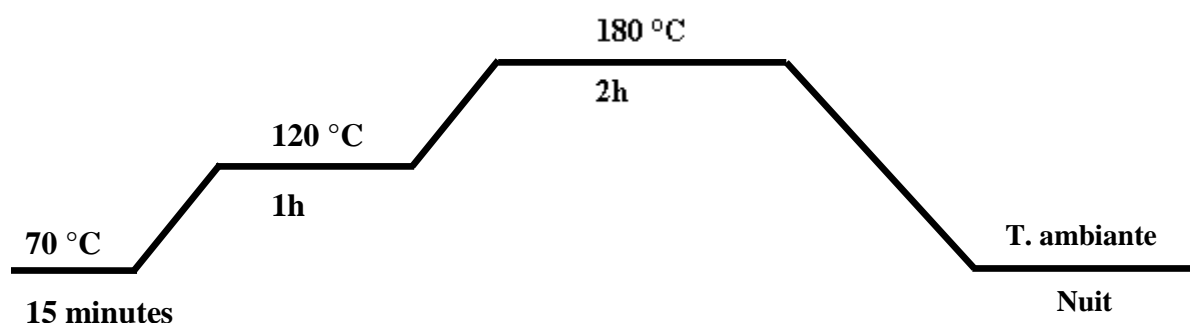


Figure II-3 : Évolution des températures lors de la synthèse des trois catalyseurs

Après la synthèse, les mélanges ont été refroidis pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, ils ont été agités doucement dans des cristallisoirs. Une sonde de pH-mètre a été utilisée pour mesurer en continu le pH de la solution. Des gouttes d'ammoniac (NH_4OH) (1M) ont été ajoutées progressivement pour ajuster le pH à 7. Cet ajustement précis du pH crée des conditions optimales pour la réaction chimique. La solution a ensuite été agitée toute la nuit pour favoriser la formation de structures solides cohérentes. Ce processus permet aux particules de croître et de se restructurer, améliorant ainsi la qualité du matériau final. Le **Tableau II-2** donne les valeurs du pH effectuées avant et après l'ajout d'ammoniac ainsi que le volume ajouté.

Tableau II-2 : Valeurs du pH avant et après l'ajout de l'ammoniac

Catalyseur	PH initial	Volume d'ammoniac ajouté (ml)	PH après l'ajout d'ammoniac
CuO	3.13	38	7.12
ZnO	4.04	44.5	7.02
CuO-ZnO/Al₂O₃	2.76	47	7.02

Après l'agitation prolongée, les échantillons sont soigneusement séchés à 100°C, éliminant ainsi tout excès de solvant et favorisant l'évaporation complète. Ce processus de séchage stabilise les matériaux en éliminant les résidus de solvant et en favorisant la cohésion des particules.

Ensuite, si nécessaire, les échantillons peuvent être soumis à une étape de broyage afin de réduire la taille des particules, d'améliorer la surface spécifique et d'assurer une dispersion homogène. Le broyage permet d'obtenir des poudres fines et uniformes.

Le séchage et le broyage sont des étapes cruciales pour obtenir des matériaux synthétisés de haute qualité. Ces processus garantissent la stabilité des structures, éliminent les résidus de solvant et améliorent les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus, les rendant ainsi prêts à être caractérisés et utilisés dans diverses applications.

Les poudres des trois catalyseurs synthétisés sont représentés par la **Figure II-4**.

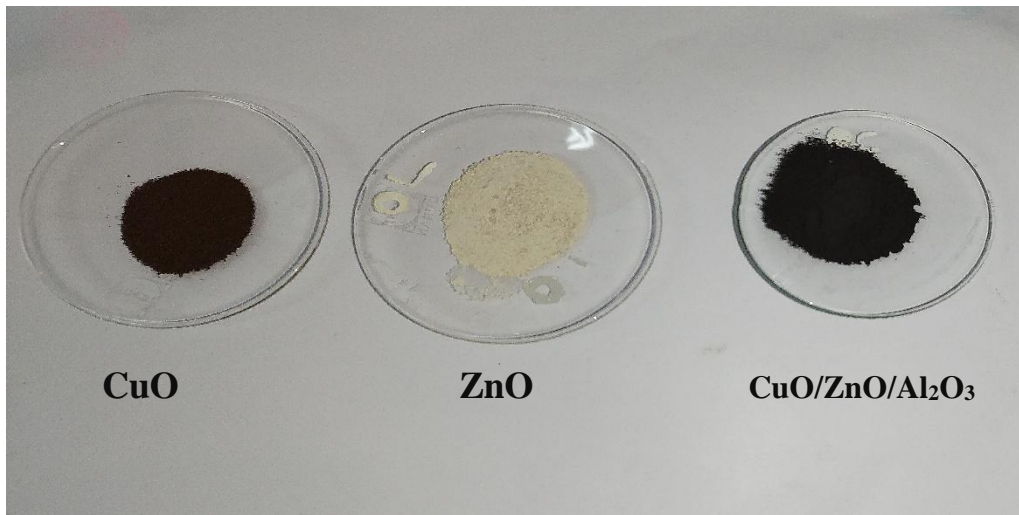


Figure II-4 : Micrographie des poudres de CuO, ZnO, CuO/ZnO/Al₂O₃

II-2. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

II-2-1. Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse optique largement utilisée pour étudier l'interaction entre la lumière et la matière. Elle repose sur le phénomène d'absorption de la lumière par les molécules dans la gamme des longueurs d'onde ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique (Figure II-5).

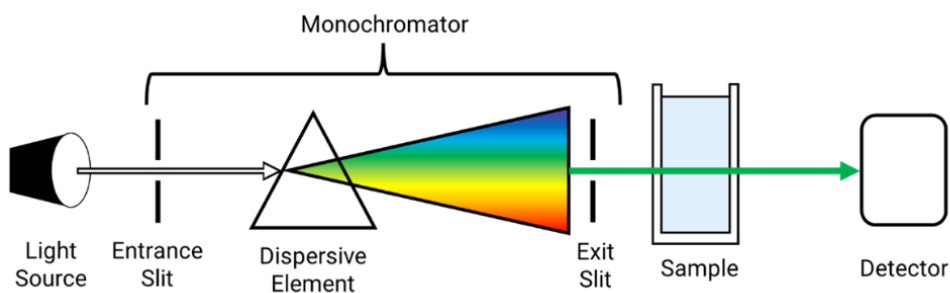


Figure II-5 : Schéma fonctionnel de base des éléments d'un spectromètre UV-Visible à faisceau unique

La loi de Beer-Lambert est l'un des principes fondamentaux de la spectrophotométrie UV-visible. Elle établit une relation linéaire entre l'absorbance (A) d'un échantillon, la concentration (C) de la substance dans cet échantillon et la longueur du trajet optique (l) à travers l'échantillon. Cette relation est exprimée par l'équation suivante :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (\text{II. 1})$$

ε est le coefficient d'absorption molaire de la substance à une longueur d'onde donnée.

La loi de Beer-Lambert permet de quantifier la concentration d'un composé dans une solution en mesurant son absorbance.

Les photomètres UV-visibles sont les instruments de mesure utilisés en spectrophotométrie. Ils sont composés d'une source de lumière, d'un monochromateur, d'une cellule d'échantillon et d'un détecteur (**Figure II-6**). La source de lumière émet un rayonnement polychromatique qui passe par le monochromateur. Ce dernier permet de sélectionner une longueur d'onde spécifique, qui est ensuite transmise à travers l'échantillon dans la cellule d'analyse. Les molécules présentes dans l'échantillon absorbent sélectivement la lumière à cette longueur d'onde, ce qui induit une diminution de l'intensité lumineuse. Cette diminution est mesurée par le détecteur, qui convertit le signal en une valeur d'absorbance.

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

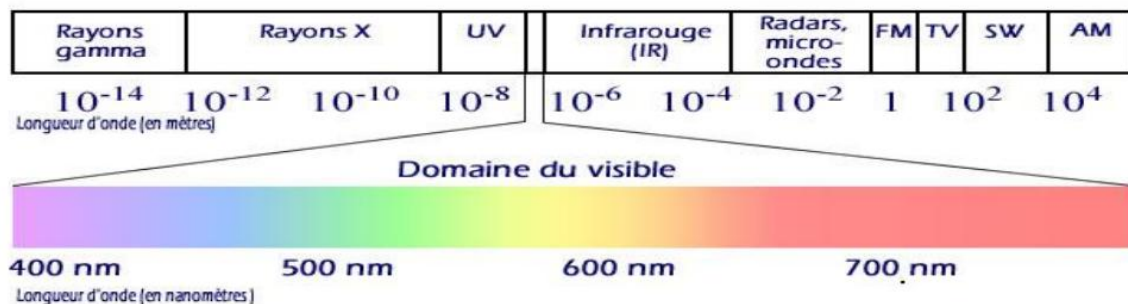


Figure II-6 : Domaine UV-Visible

II-2-2. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

Lorsque les molécules absorbent du rayonnement infrarouge, elles sont élevées à un état d'énergie supérieur, tout comme lors de l'absorption d'autres formes d'énergie. Ce processus d'absorption est quantifié, ce qui signifie que seules certaines fréquences (énergies) spécifiques du rayonnement infrarouge sont absorbées. Les transitions énergétiques associées à cette absorption se situent généralement dans la plage de 8 à 40 kJ/mole. Ces fréquences correspondent aux vibrations d'étirement et de flexion des liaisons covalentes présentes dans la plupart des molécules.

Lorsqu'une molécule absorbe le rayonnement infrarouge, seules les fréquences qui correspondent naturellement aux vibrations de cette molécule sont absorbées. L'énergie absorbée est alors utilisée pour augmenter l'amplitude des mouvements vibratoires des liaisons au sein de la molécule. Toutefois, il est important de noter que toutes les liaisons ne sont pas capables d'absorber l'énergie infrarouge, même si la fréquence du rayonnement correspond exactement à celle de la vibration de la liaison. Seules les liaisons dotées d'un moment dipolaire qui varie dans le temps sont capables d'absorber le rayonnement infrarouge. Par conséquent, les liaisons symétriques, telles que celles présentes dans H_2 ou Cl_2 , ne peuvent pas absorber le rayonnement infrarouge. Pour qu'une liaison puisse absorber le rayonnement, elle doit présenter un dipôle électrique qui change à la même fréquence que le rayonnement incident. Ainsi, une liaison symétrique comportant des groupes identiques ou presque identiques à chaque extrémité ne pourra pas absorber le rayonnement infrarouge. La **Figure II-7** illustre les régions approximatives d'absorption des différents types de liaisons. Le spectromètre infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IRAffinity-1S CE (Japon)

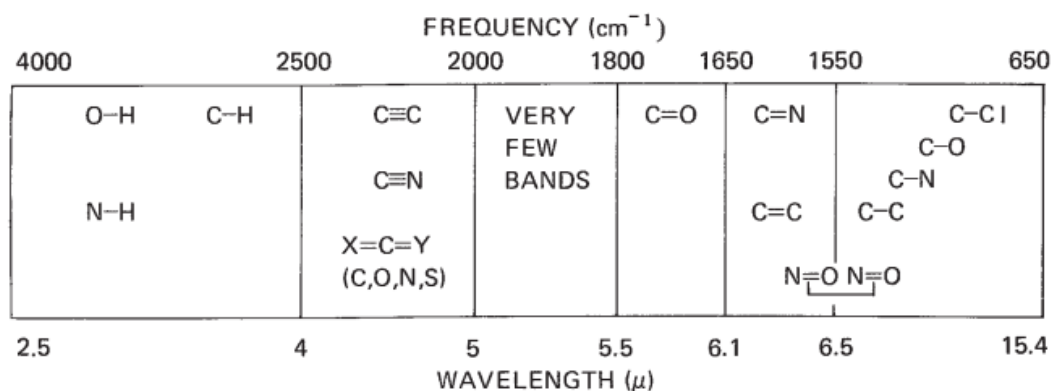


Figure II-7 : Régions approximatives d'absorption des différents types de liaisons (vibrations d'étirement uniquement)

II-2-3. Microscope Électronique À Balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument essentiel utilisé dans de nombreux domaines de recherche et d'industrie pour l'observation et l'analyse de la surface des échantillons. Il offre une résolution élevée et des informations détaillées sur la topographie, la composition et la structure des matériaux. Les deux parties principales d'un microscope électronique à balayage sont représentés par la **Figure II-8**.

Le MEB fonctionne en utilisant un faisceau d'électrons pour balayer la surface de l'échantillon. L'échantillon est préparé en le recouvrant d'une fine couche conductrice pour permettre la génération d'un signal utile. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface de l'échantillon, plusieurs interactions se produisent, notamment la diffusion élastique et inélastique des électrons, l'émission de rayonnement X et d'électrons secondaires. Ces interactions fournissent des informations sur la composition et la topographie de la surface.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail est de marque PHILIPS ESEM XL 30 (Allemagne)

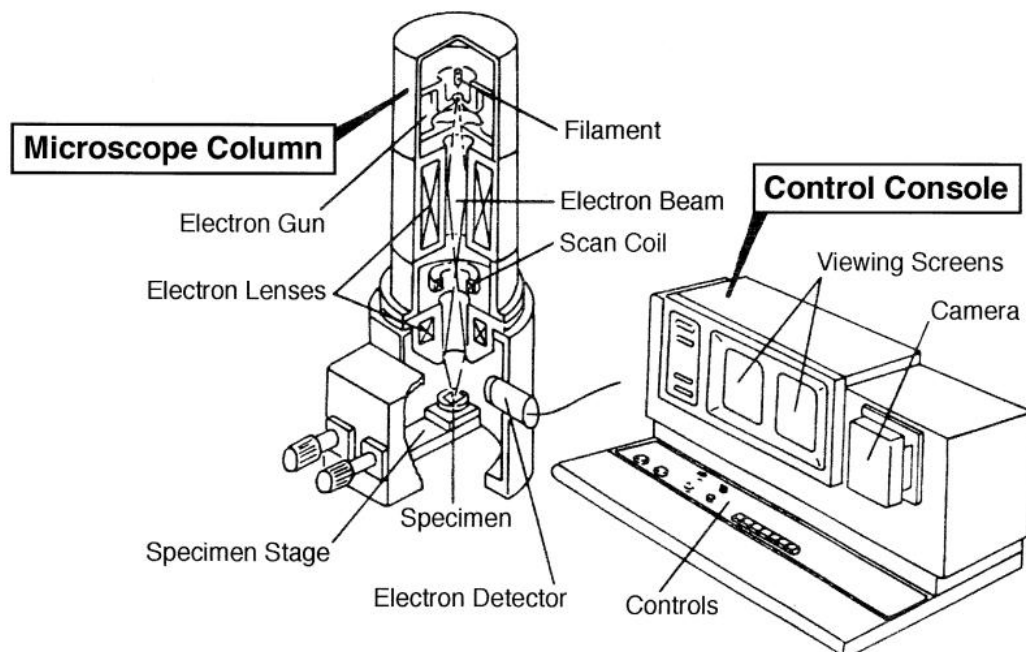


Figure II-8 : Colonne d'électrons et la console électronique d'un microscope électronique à balayage

II-3. APPLICATION À LA PHOTOCATALYSE

II-3-1. La Rhodamine B :

Le colorant considéré dans cette étude est le Rhodamine B (RhB), c'est un colorant synthétique qui fait partie de la classe des xanthènes. La formule chimique de la RhB est donnée par la **Figure II-9**.

Il est largement utilisé dans diverses industries. Sa popularité s'explique par sa solubilité élevée dans l'eau et ses propriétés optiques spéciales, ce qui en fait un choix courant pour des applications telles que les marqueurs fluorescents, les traceurs d'eau, les colorants laser et les agents de coloration en microscopie.

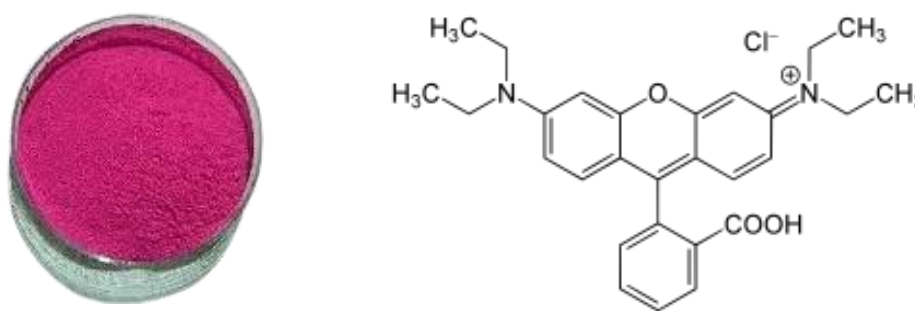


Figure II-9 : Structure granulaire du RhB et sa formule chimique

Cependant, malgré son utilité, le Rhodamine B présente également des risques pour la santé humaine et l'environnement. Il a été rapporté que ce colorant peut causer des effets nocifs sur la peau et il a été associé à des problèmes de santé tels que des maladies respiratoires, des dysfonctionnements rénaux et des effets cancérigènes. Le Rhodamine B peut avoir des effets néfastes sur l'environnement et spécialement sur la vie aquatique, il peut obstruer la pénétration de la lumière dans l'eau, entraînant une diminution de la photosynthèse et il peut aussi être toxique pour certaines espèces de poissons et réduire le nombre de zooplanctons et de phytoplanctons dans les milieux aquatiques contaminés.

Le RhB est généralement disponible sous forme de poudre solide finement broyé et cristallin, souvent de couleur rouge vif, le **Tableau II-3** résume les caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B.

Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine B

Nom du colorant	Rhodamine B
Classe chimique	Xanthène
formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Poids moléculaire (g/mol)	479.02
Densité (g/cm ³)	1,18
Solubilité	Extrêmement soluble dans l'eau
pH	Généralement neutre
Point de fusion	Environ 270-280°C

II-3-2. Préparation Des Solutions :

Une solution de Rhodamine B a été préparée en dissolvant 1 g de RhB dans un litre d'eau distillée, suivie d'une dilution progressive jusqu'à atteindre une concentration finale de 5 mg/L.

II-3-3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de la RhB:

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de la rhodamine B est une étape préliminaire. Le spectre en UV-visible a été obtenu en effectuant un balayage spectral de 200 à 800 nm pour une solution de concentration de 5 mg/L (**Figure II-10**)

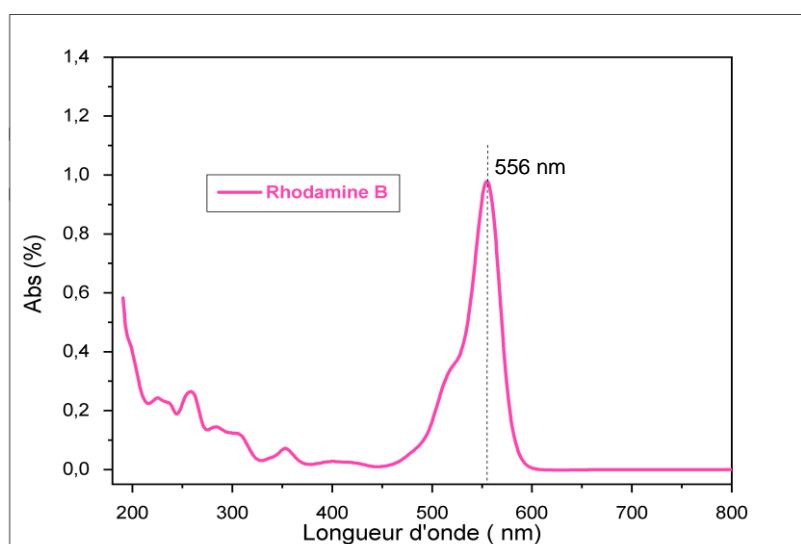


Figure II-10 : Spectre UV-Visible d'une solution diluée de Rhodamine B

Le spectre d'absorption UV-visible de la rhodamine B présente un pic intense à 556 nm dû à une transition électronique $\pi-\pi^*$ au sein de sa structure conjuguée aromatique. Ce pic diminue lors de la photocatalyse, permettant de mesurer précisément la dégradation de la rhodamine B. Il sert d'indicateur pour suivre la cinétique de cette réaction.

II-3-4. Tests Photocatalytiques :

Dans cette expérience, nous avons utilisé plusieurs catalyseurs, notamment l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de zinc (ZnO) et un catalyseur ternaire composé de CuO/ZnO/Al₂O₃. Chaque catalyseur a été dispersé dans des béchers séparés contenant 50 ml de la solution de rhodamine B à une concentration initiale de 5 mg/L.

La suspension a été agitée pendant 15 minutes à l'aide d'un appareil à ultrasons pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre le rhodamine B et les différents catalyseurs, ainsi que pour assurer une homogénéité optimale de la suspension.

Par la suite, la suspension a été exposée à une source de lumière visible (lumière solaire). Environ 2 ml de la suspension sont prélevés toutes les 30 minutes et procédé à une centrifugation afin de séparer le photocatalyseur du reste de la solution. Le surnageant ainsi obtenu a été soumis à une analyse par spectrophotométrie UV-visible.

Cette démarche nous a permis de suivre l'évolution de l'intensité du pic d'absorption de rhodamine B à une longueur d'onde spécifique de 556 nm en fonction du temps pour chaque catalyseur étudié.

Il convient de noter que nous avons effectué plusieurs essais et répétitions de l'expérience pour assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats obtenus.

II-3-5. Calcul De Taux De Dégradation :

Le calcul du taux de dégradation, noté R (%), est effectué à l'aide de la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

A_0 : représente l'absorbance initiale

A_t : représente l'absorbance à un certain temps t

II-3-6. Cinétique De Dégradation :

La cinétique de dégradation de la Rhodamine B peut être déterminée à partir des valeurs d'absorbance mesurées. La constante de vitesse, notée K_{app} , est utilisée pour fournir une estimation de la vitesse de dégradation.

Dans le cas de la cinétique de premier ordre, l'équation de la vitesse est la suivante :

$$v = \frac{-dC}{dt} = K_{app} \times C \quad (II. 3)$$

Où :

v : représente la vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg/L} \cdot \text{min}^{-1}$)

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

C : représente la concentration de RhB (mg/L)

t : représente le temps (min)

The page features decorative geometric shapes in the corners. In the top right, there are overlapping triangles in shades of gray and black. In the bottom left, there are similar overlapping triangles in shades of gray and black.

Chapitre III

Résultats Et Discussion

Dans ce chapitre, nous présenterons un récapitulatif des résultats obtenus et leurs implications. Le chapitre sera divisé en deux parties : la première portera sur la caractérisation structurale et morphologique des différents catalyseurs, tandis que la deuxième se concentrera sur les résultats des tests photocatalytiques réalisés avec chacun des catalyseurs.

III-1. CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS

III-1-1. Caractérisation Par Infrarouge :

Les spectres infrarouges ont été réalisés en phase solide, couvrant une gamme de nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . Les résultats des spectres obtenus pour chaque échantillon sont présentés dans la **Figure III-1**. Les pics observés indiquent la présence de certains groupes fonctionnels spécifiques. Voici les principales informations obtenues :

➤ CuO :

Le pic à 410 cm^{-1} correspond à la bande de vibration de déformation de la liaison Cu-O, ce qui suggère la présence de la liaison Cu-O dans la structure du matériau analysé. Un autre pic apparaît à 1550 cm^{-1} , correspond à la bande de vibration d'élongation de la liaison Cu-O spécifique aux nanoparticules d'oxyde de cuivre (II), renforçant davantage l'identification de l'oxyde de cuivre (CuO) dans l'échantillon étudié. [46]

➤ ZnO :

Un pic d'absorption à 416 cm^{-1} est clairement identifié, il correspond aux vibrations de déformation de la liaison métal-oxygène (Zn-O). Cette observation confirme la formation de l'oxyde de zinc dans les nanoparticules synthétisées. Le pic observé à 1346 cm^{-1} est attribué aux modes d'élongation asymétriques des atomes d'oxygène présents dans l'échantillon [47], le pic à 1630 cm^{-1} est associé aux vibrations de déformation N-H [48]. Le pic à 3456 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison hydroxyle, cette observation indique de manière convaincante la présence de groupes hydroxyle dans l'échantillon. [49]

➤ CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) :

La bande d'absorption près de 428 cm^{-1} est généralement associée aux vibrations des liaisons métal-oxygène dans des composés tels que l'oxyde de zinc (Zn-O), l'oxyde de cuivre (Cu-O) et l'oxyde d'aluminium (Al-O). [50.51] Cette bande peut varier légèrement en fonction de

l'environnement chimique du métal ou de la structure cristalline de l'oxyde. Le pic à 1534cm^{-1} est associé à la présence d'espèces carbonatées physiquement adsorbées sur le catalyseur. Ces espèces se forment suite à la réaction du CO_2 avec l'éthylène glycol non réagi. [52]

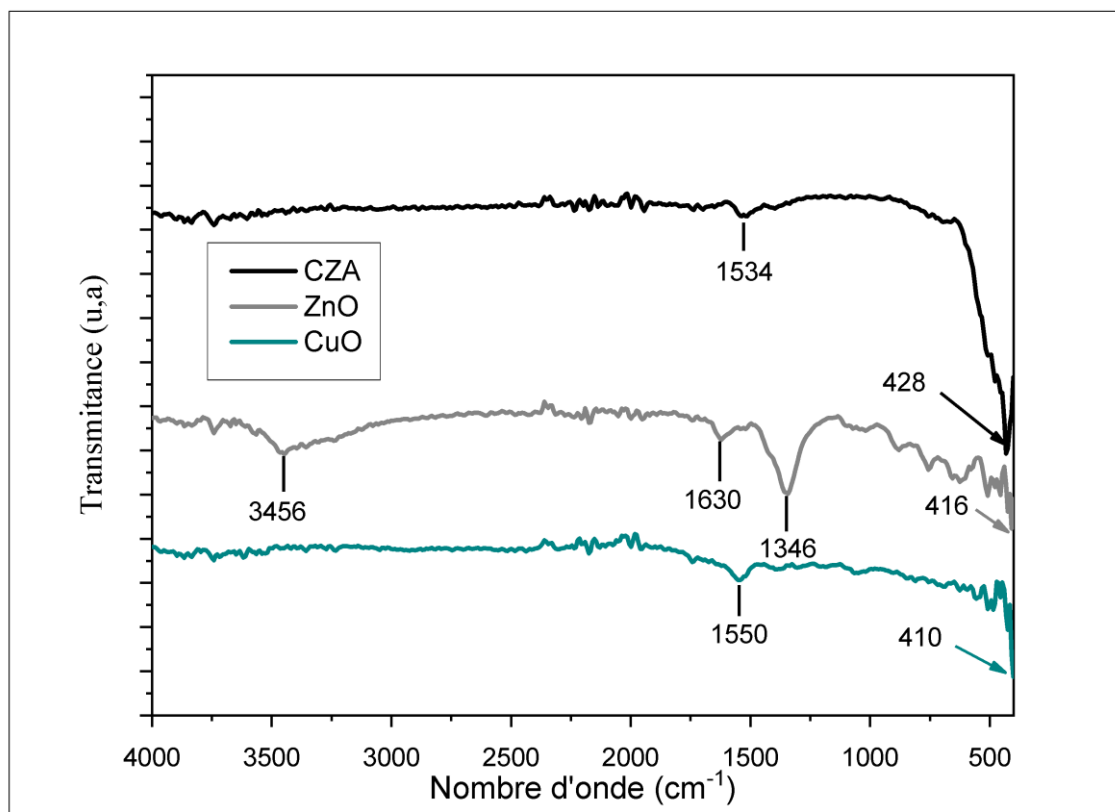


Figure III-1 : Spectres Infrarouges de CuO, ZnO et CZA

III-1-2. Caractérisation Microscopique (MEB) :

L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) des matériaux synthétisés révèle les caractéristiques morphologiques et structurales des nanoparticules.

Telles qu'illustrées dans les images MEB représentés sur les **Figures III.2a** et **III.2b**. Les nanoparticules de CuO montrent des dimensions nanométriques et une structure non homogène. Quelques nanoparticules ont une forme sphérique, tandis que la plupart se présentent sous forme d'agglomérats.

Les images MEB de ZnO représentées sur les **Figures III.2c** et **III.2d**, montrent une morphologie de surface homogène avec des cristallites sphériques. On observe une

agglomération de nanostructures poreuses, caractérisées par des grains fins et rugueux. Ces observations suggèrent une organisation structurée à l'échelle nanométrique, ce qui peut avoir des implications importantes pour les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnO

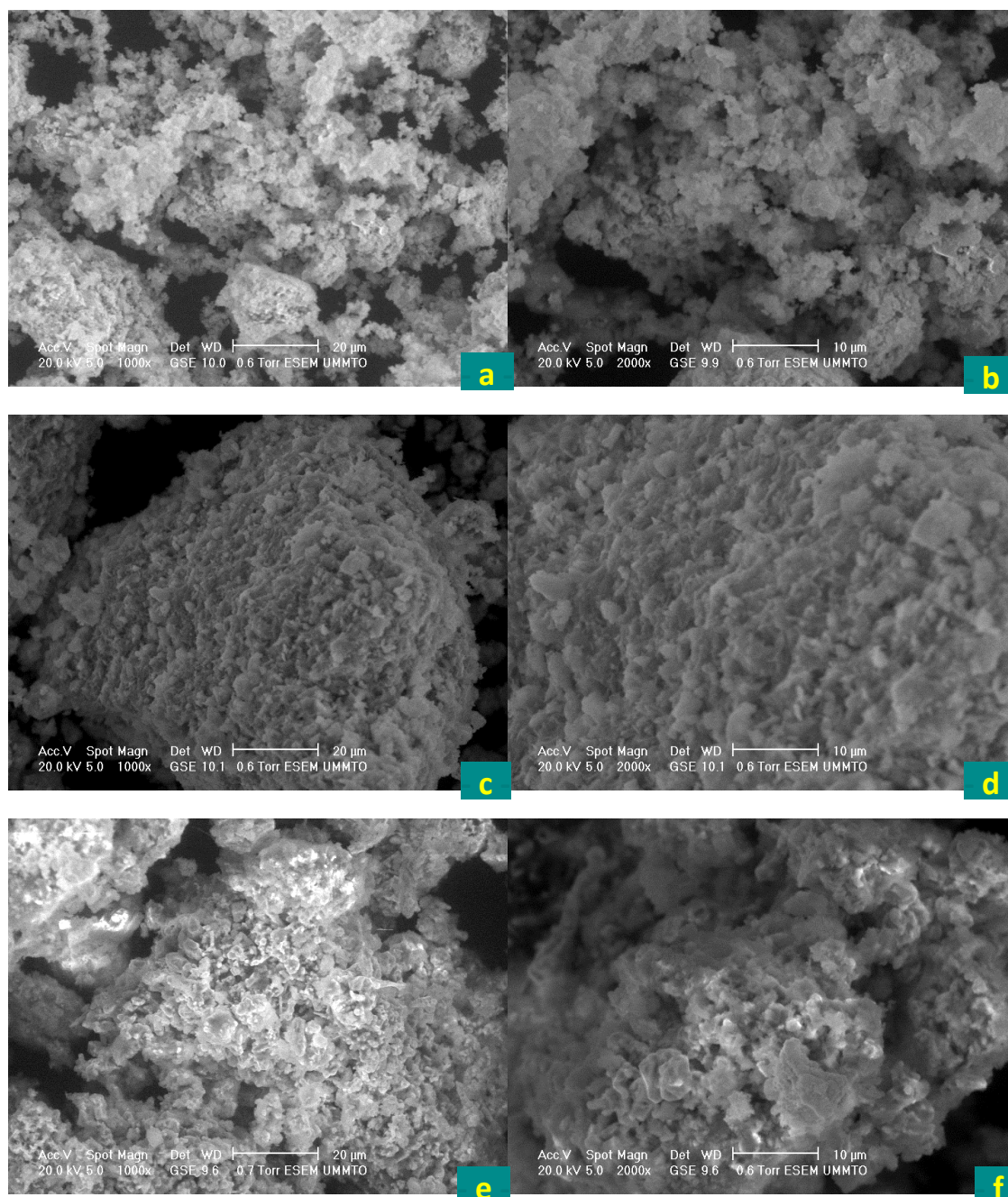


Figure III-2: Images MEB de (a,b) CuO, (c,d) ZnO et (e,f) CuO/ZnO/Al₂O₃

Les images III.2e et III.2f ont mis en évidence une morphologie différente. Une observation importante est la présence de macropores, ce qui suggère que des bulles de gaz se sont formées lors de l'étape de préparation, conséquence de la décomposition des précurseurs d'oxydes métalliques. Ces caractéristiques morphologiques, incluant la taille et la présence de macropores, pourraient jouer un rôle crucial dans les propriétés et performances du matériau, tout en influençant son utilisation dans des applications spécifiques.

III-1-3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible:

La caractérisation optique effectuée par la spectroscopie UV-Visible a été privilégiée sur le ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃(CZA), en raison de son importance cruciale dans cette recherche. Deux expériences ont été menées: l'une sur le photocatalyseur ternaire solide et l'autre sur le ternaire dissout dans l'eau distillée. Ces analyses spectroscopiques UV-Visible permettront de connaître les propriétés optiques et électroniques essentielles du ternaire, apportant ainsi des éclaircissements précieux sur son potentiel photocatalytique pour des applications environnementales et énergétiques.

Les mesures spectrales ont été obtenues sur une plage étendue de longueurs d'onde, allant de 200 nm à 800 nm, les résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure III-3.

Les spectres UV-Vis du ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃ (Figure III.3a) montrent une bande d'absorption à 373 nm, ce pic correspond aux transitions inter-bandes du ZnO [53]. Le spectre UV-Vis en mode de réflectance (Figure III.3b) montre que le ternaire possède également une forte absorption dans le visible

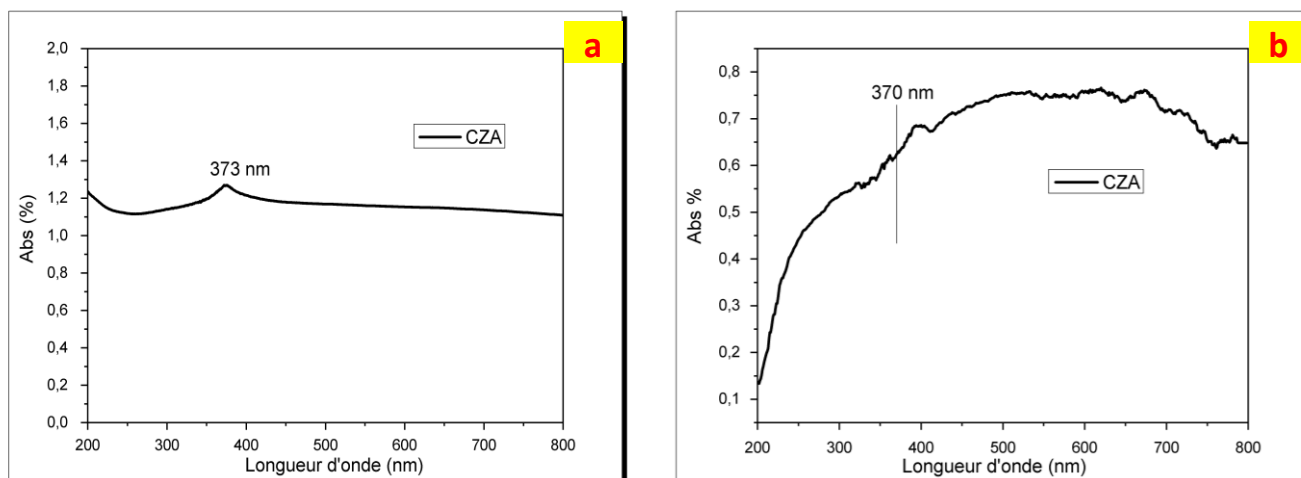


Figure III-3 : Spectre d'absorption UV-visible : (a) CZA dissout dans l'eau distillée

(b) CZA en phase solide

III-2. RÉSULTATS DES TESTS PHOTOCATALYTIQUES

L'efficacité photocatalytique des nanomatériaux a été soigneusement évaluée en utilisant la Rhodamine B (RhB) comme modèle polluant. Dans le cadre de cette étude, la photodégradation de la RhB a été menée dans un bécher, deux types d'irradiation ont été utilisés à savoir l'irradiation par la lumière solaire et l'irradiation par une lampe UV.

III-2-1 Sous Rayonnement Visible :

III-2-1-1. Photodégradation de la Rhodamine B Sans catalyseurs :

La **Figure III-4** présente les courbes d'absorption de la Rhodamine B exposée à la lumière visible pendant différentes périodes (0 à 120 minutes). Initialement, on observe une augmentation de l'absorbance, cela est dû à l'évaporation de l'eau et à une concentration accrue de colorant. Cependant, il n'y a pas de dégradation significative du colorant au fil du temps, ce qui suggère l'absence d'efficacité de la photolyse dans cette configuration expérimentale

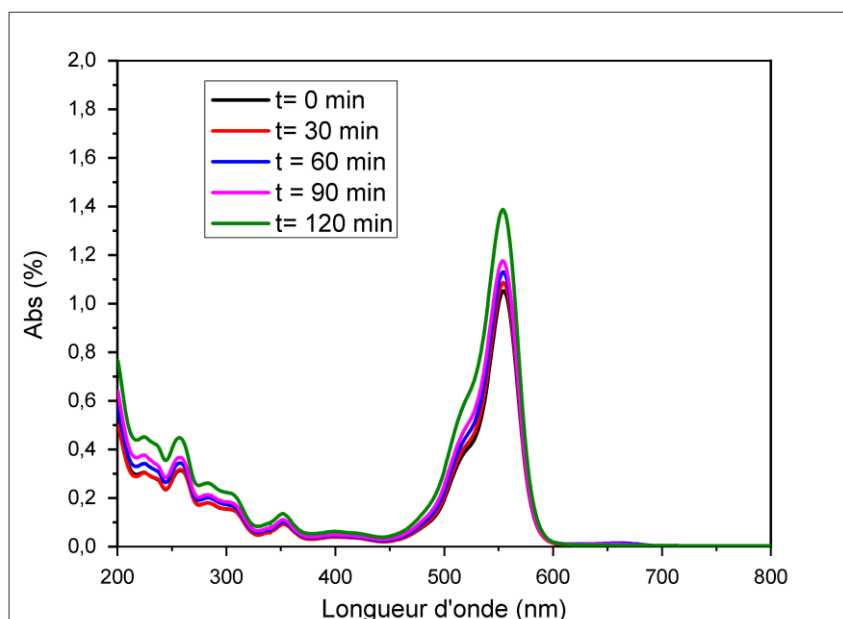


Figure III-4 : Évolution du spectre d'absorption UV-Vis de la RhB en fonction du temps d'exposition à la lumière solaire sans catalyseur

III-2-1-2. Photodégradation de la Rhodamine B Avec catalyseurs :

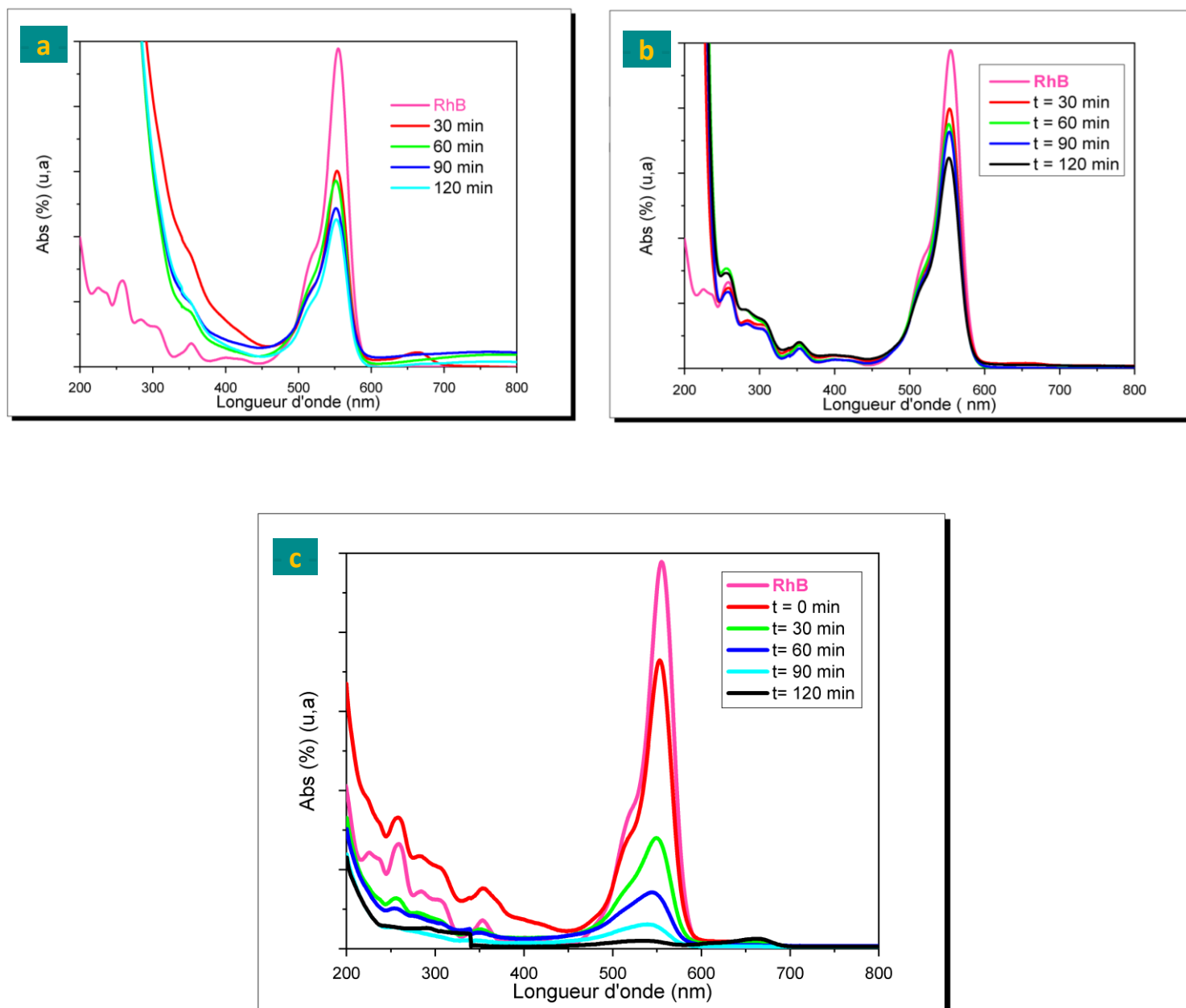


Figure III.5 : Évolution du spectre d'absorption UV-Vis de la RhB en fonction de la durée d'exposition aux rayonnements solaire en présence de: (a) CuO, (b) ZnO et (c) CZA

L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de la RhB en présence des différents photocatalyseurs est représentée sur la **Figure III.5**. Les résultats montrent la diminution progressive de l'intensité du pic d'absorption de la rhodamine B (556 nm) en fonction du

temps d'irradiation en présence de CuO, ZnO et CZA traduisant la dégradation du colorant. Cette diminution est beaucoup plus marquée en présence de CZA avec la disparition de la bande caractéristique de la RhB après 120 min d'irradiation (**Figure III.5c**).

la décoloration de la RhB et la disparition de sa bande caractéristique indique la dégradation de cette molécule [54].

Les résultats d'irradiation de la RhB sous rayonnements solaire montrent clairement la décoloration progressive de la RhB en présence du nanocomposite CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA). Après une irradiation de 120 minutes, la solution de RhB devient totalement incolore (**Figure III-6**).

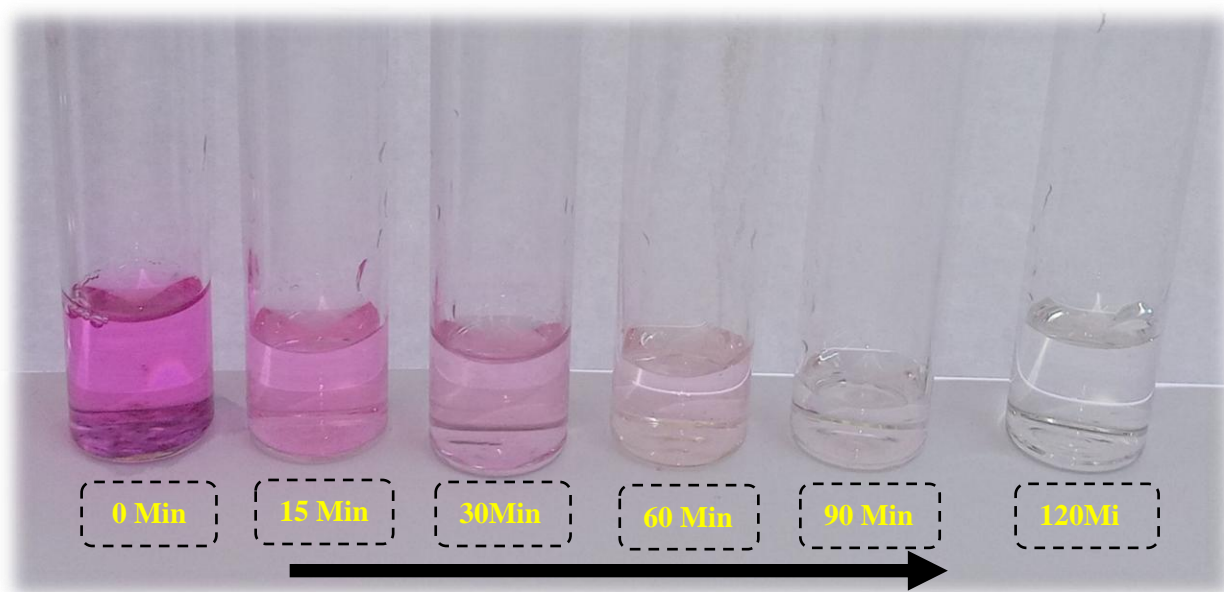


Figure III-6 : Évolution de la décoloration du RhB en présence du nanocomposite CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) en fonction du temps d'irradiation par la lumière visible

III-2-2. Sous Rayonnement UV :

Au cours de cette phase, la solution de Rhodamine B a été soumise à l'éclairage précis à l'aide d'une lampe émettant à une longueur d'onde de 365 nm pendant une durée de 120 minutes. L'analyse des spectres d'absorption UV-Visible de la rhodamine B en présence des différents photocatalyseurs (**Figure III-7**) montre une faible diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la RhB en présence de CuO et une diminution progressive en présence de ZnO et CZA au cours du temps d'irradiation par la lumière UV. On remarque aussi que cette bande persiste toujours après 120 min d'irradiation, ce qui traduit une dégradation partielle du colorant due à une activité photocatalytique limitée des matériaux sous rayonnement UV.

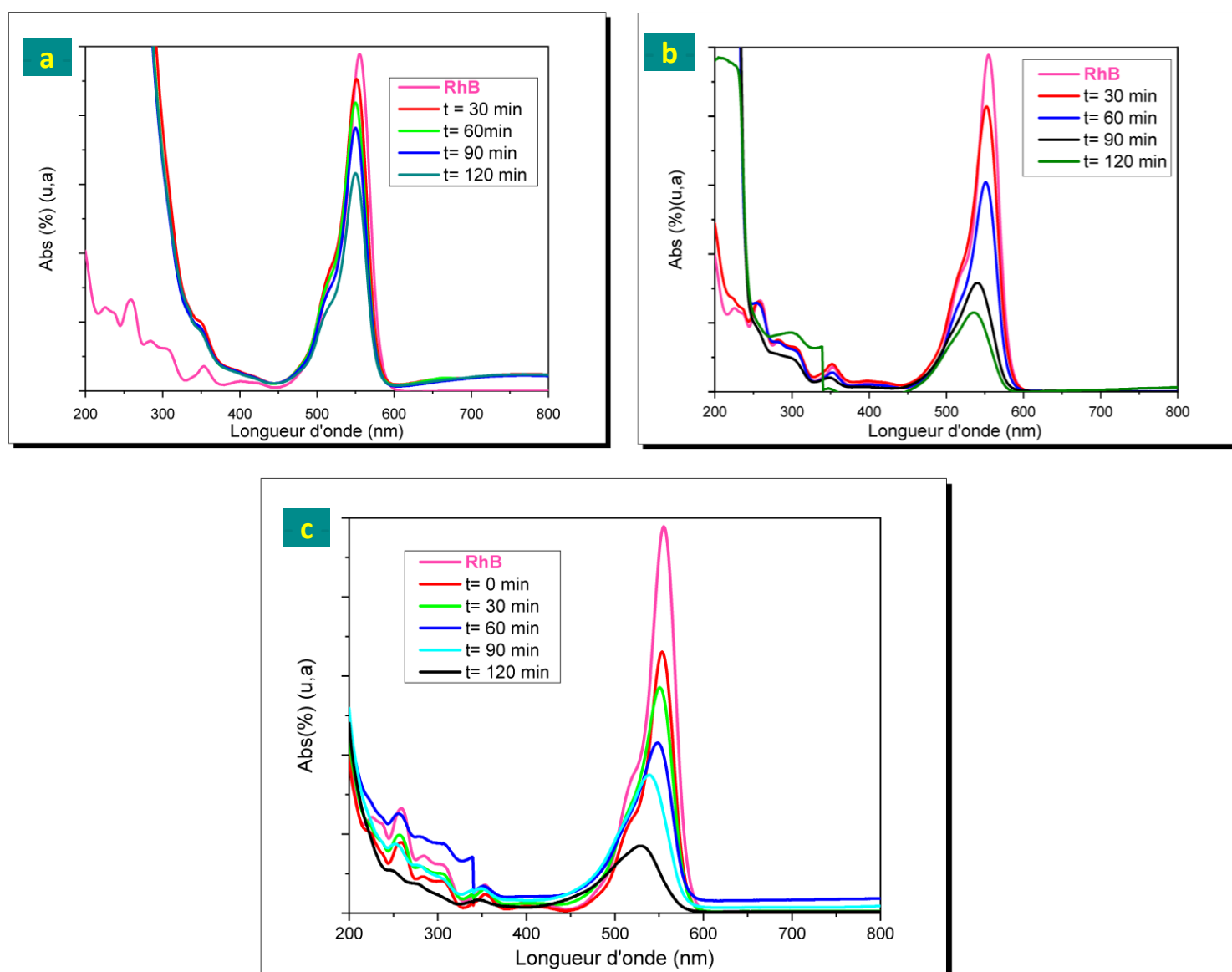


Figure III.7 : Évolution des spectres d'absorption UV-Vis de la RhB en présence de : (a) CuO, (b) ZnO et (c) en présence de CuO/ZnO/CZA sous rayonnement UV

III-2-3. Photodégradation sous lumière solaire et UV :

La **Figure III-8** présente la cinétique de la photodégradation de la RhB sous rayonnement solaire et UV en absence et en présence des différents photocatalyseurs.

Sous rayonnement solaire (**Figure III-8. a**), les résultats montrent que l'utilisation de ZnO et CuO conduit respectivement à 33,1 et 52,5 % de dégradation après 120 min d'irradiation. Le pourcentage de la photodégradation atteint 97,6 % dans les 120 min d'irradiation en présence de CZA. Sous irradiation UV (**Figure III-8.b**), les pourcentages de dégradation sont de 34,6 , 74,8 et 80,8 % pour CuO, ZnO et CZA respectivement.

L'activité photocatalytique de ZnO et CuO dépend du type de rayonnement utilisé. L'oxyde de zinc absorbe efficacement la lumière UV grâce à sa large bande interdite (3.37 eV), mais peu les longueurs d'onde visibles. À l'inverse, l'oxyde de cuivre absorbe mieux la lumière visible du fait de sa bande interdite plus étroite (1.2 eV) eV, mais moins bien les rayonnements UV.

Ainsi, sous lumière solaire contenant une large gamme des rayonnements visibles (63 %), CuO est plus actif que ZnO. Mais sous UV, ZnO devient plus efficace grâce à ses propriétés d'absorption des rayonnements UV. L'activité photocatalytique élevée de nanocomposite CZA sous rayonnement solaire et UV peut s'expliquer par une meilleure séparation des charges photogénérées dans le composite CZA. Le transfert d'électrons du CuO vers ZnO réduit la recombinaison et améliore l'activité photocatalytique.

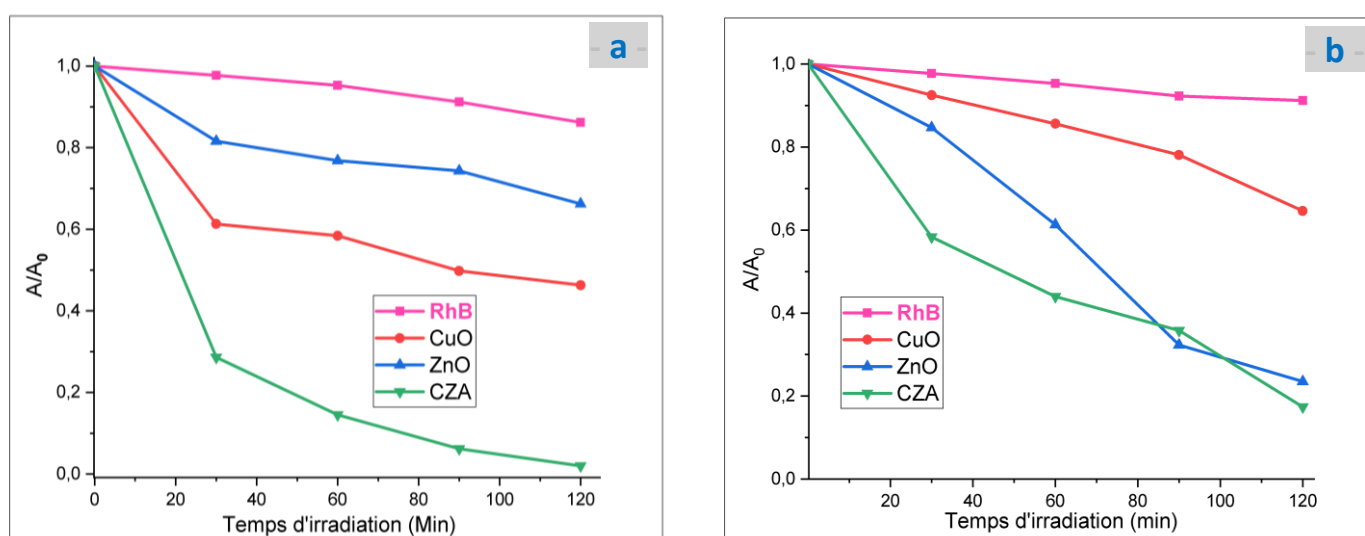


Figure III. 8 : Réactivité photocatalytique de dégradation de la RhB en présence de différents photocatalyseurs (a) sous rayonnement solaire et (b) sous rayonnement UV

III-2-4. Influence du mode d'irradiation sur le photocatalyseur CZA :

La **Figure III.9** montre que le photocatalyseur CZA possède une activité photocatalytique plus importante sous rayonnement solaire, cela peut être expliqué par le fait que le photocatalyseur CZA exploite la synergie entre le CuO et le ZnO pour maximiser l'utilisation globale du spectre solaire. Le CuO a une bande interdite de 1,2 à 1,5 eV, ce qui lui permet d'absorber à la fois les rayonnements ultraviolets (UV) et une partie de la lumière visible. En revanche, le ZnO a une bande interdite plus large, environ 3,37 eV, ce qui le rend principalement absorbant dans la région des UV. Ainsi, en combinant le CuO et le ZnO dans le nanocomposite CZA, il devient possible de capturer une large gamme de photons UV et visibles, créant ainsi une synergie entre les deux composants et augmentant de manière significative l'activité photocatalytique du matériau [55].

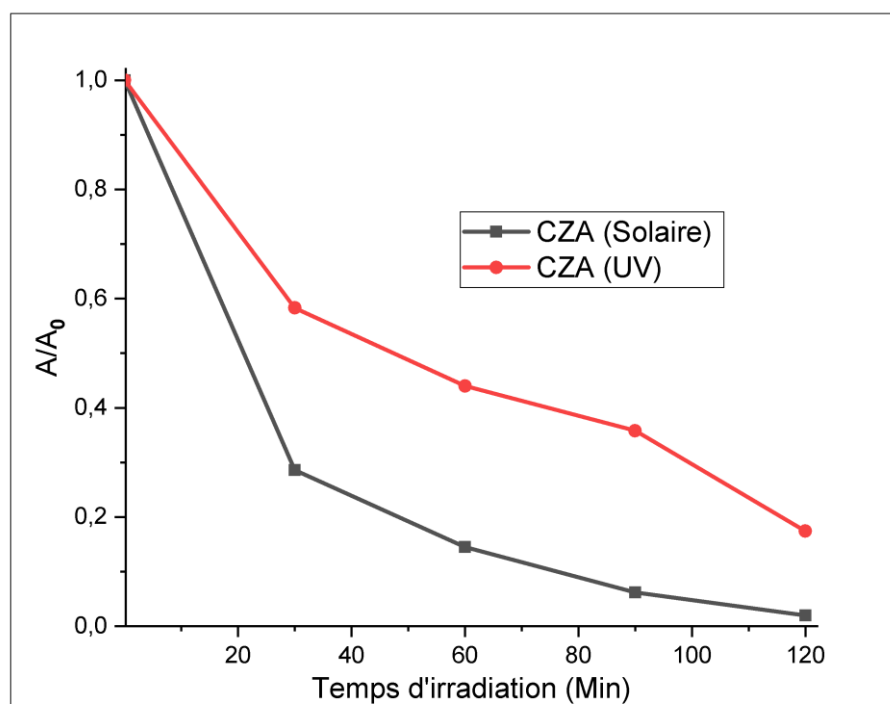


Figure III-9 : Photodégradation de la RhB en présence de CZA en présence : (a) rayonnement solaire et (b) rayonnement UV

III-2-5. Cinétique De La Photodégradation :

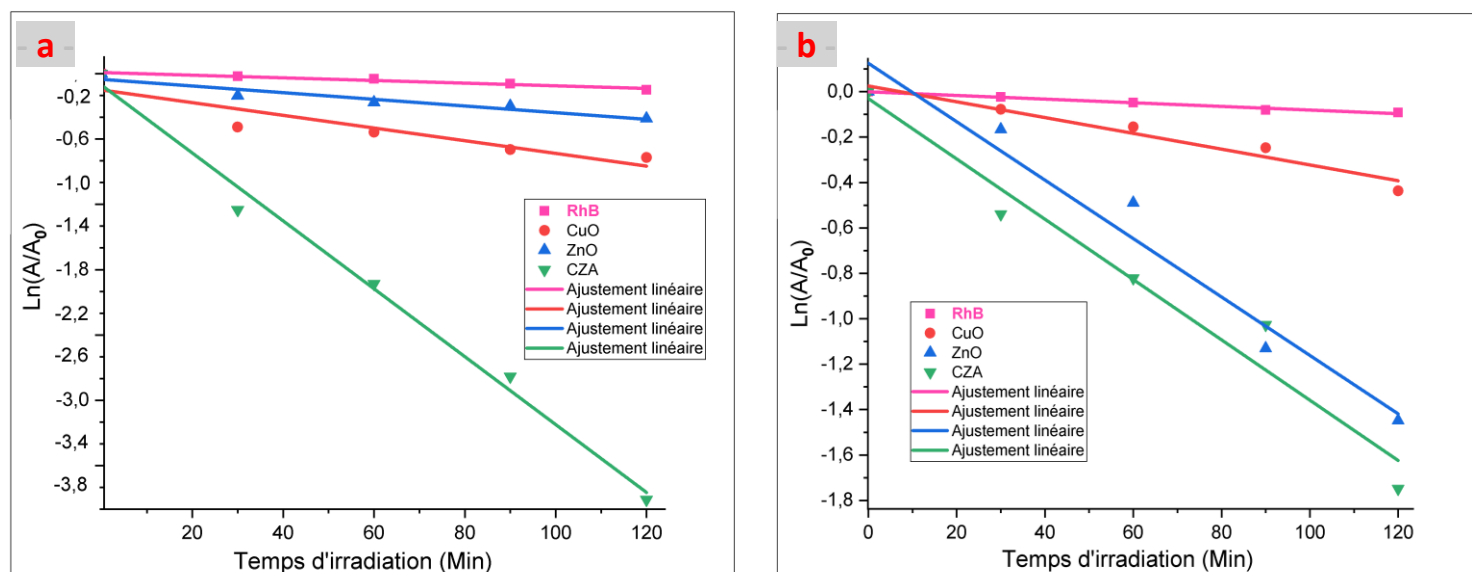


Figure III.10 : Cinétique de dégradation photocatalytique : (a) Sous rayonnement solaire et (b) sous rayonnement UV

L'analyse des figures de dégradation sous rayonnement solaire (Figure III-10. a) et sous rayonnement UV (Figure III-10.b) révèle que la cinétique de dégradation photocatalytique est de premier ordre pour l'ensemble des photocatalyseurs. Les pentes de ces tracés linéaires permettent de quantifier et de comparer les vitesses de dégradation entre les photocatalyseurs. On constate que la pente la plus significative est enregistrée avec le CZA, sous les rayonnements solaires et visibles. Ces observations suggèrent une performance supérieure du CZA dans le processus de dégradation photocatalytique par rapport aux autres catalyseurs étudiés sous les deux types de rayonnement.

Tableau III-1 : Paramètres cinétiques pour la photodégradation de la Rhodamine B sous rayonnement visible en présence de différents photocatalyseurs

Système	RhB Seul	RhB + CuO	RhB + ZnO	RhB + CZA
La constante de vitesse K_{app} (min ⁻¹)	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$31 \cdot 10^{-3}$
Coefficient de corrélation R^2	0,961	0,840	0,913	0,991

Tableau III-2 : Paramètres cinétiques pour la photodégradation de la Rhodamine B sous rayonnement UV en présence de différents photocatalyseurs

Système	RhB Seul	RhB + CuO	RhB + ZnO	RhB + CZA
La constante de vitesse K_{app} (min ⁻¹)	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$12,9 \cdot 10^{-3}$	$30,2 \cdot 10^{-3}$
Coefficient de corrélation R^2	0,987	0,955	0,961	0,959

Les constantes de vitesse apparentes, notées k_{app} , fournissent des données essentielles pour quantifier les taux de dégradation dans le processus de photodégradation de RhB sous rayonnement solaire (**Tableau III-1**) et sous rayonnement UV (**Tableau III-2**). Les constantes de vitesse k_{app} mentionnées dans ces tableaux révèlent des différences significatives entre les photocatalyseurs.

Sous rayonnement solaire, l'efficacité photocatalytique est classée dans l'ordre : CZA >> CuO > ZnO > RhB seule.

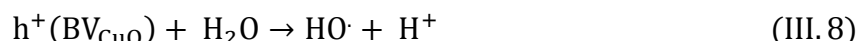
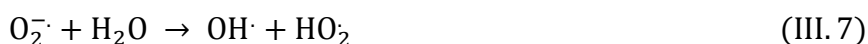
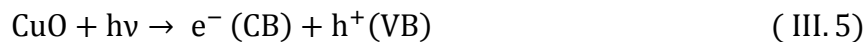
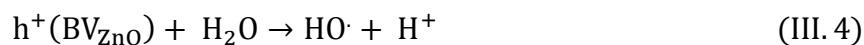
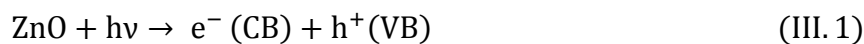
Sous rayonnement UV, le CZA présente la constante de vitesse la plus élevée, indiquant une dégradation particulièrement rapide. L'ordre d'efficacité photocatalytique est: CZA > ZnO > CuO >> RhB seule.

De manière notable, le ZnO affiche une amélioration significative de son activité sous UV par rapport à la lumière solaire, tandis que le CuO ne montre pas une amélioration sous rayonnement UV.

III-2-6. Mécanisme De La Photodégradation :

La photodégradation de polluants organiques en présence de photocatalyseurs implique des mécanismes réactionnels complexes dépendant du matériau et de la source lumineuse. L'absorption photonique génère des porteurs de charges qui vont initier des réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur, conduisant à la dégradation du polluant.

La photodégradation catalytique de la Rhodamine B (RhB) en présence de nanoparticules de CuO et de ZnO est fondée sur un mécanisme similaire, expliqué par les réactions suivantes



Dans le cas du ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA), les réactions engagées combinent les mécanismes observés individuellement avec le CuO et le ZnO. L'ajout d'Al₂O₃ permettrait d'améliorer la séparation des charges grâce à ses propriétés de transport de charges

Sous irradiation solaire, le ZnO absorbe principalement les rayonnements UV tandis que le CuO absorbe majoritairement dans le visible.

L'absorption de photons UV par le ZnO conduit à la génération de paires électron-trou (Eq III.1) et l'absorption de photons visibles par le CuO génère également des paires électron-trou (Eq III.5). Les électrons photogénérés dans la bande de conduction du CuO migrent vers celle du ZnO, comme le montre la Figure III-11. Ce transfert d'électrons du CuO vers le ZnO sépare efficacement les charges et limite la recombinaison électron-trou [56].

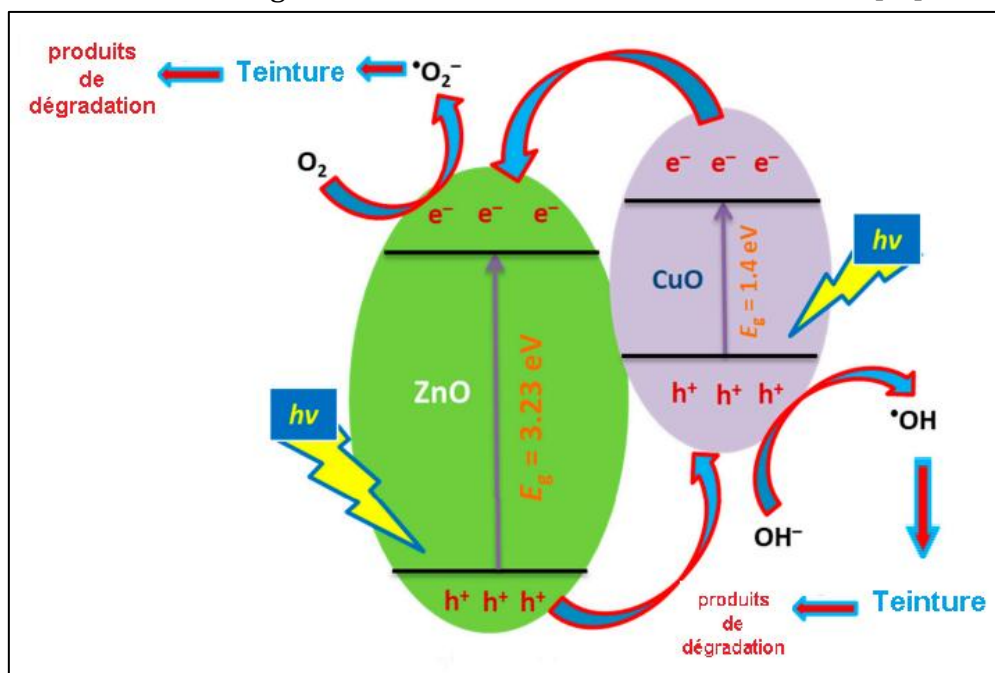


Figure III-11 : Mécanisme de Photodégradation Assistée par CuO et ZnO

III-2-7. Régénération De Photocatalyseur :

L'effet de la régénération du catalyseur sur le coût du processus est significatif. Pour évaluer cette stabilité, le nanocomposite CZA($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) a été soumis à plusieurs cycles de dégradation. Une quantité de 50 mg de CZA a été mélangée dans une solution de 50 ml contenant de la Rhodamine B. Ce mélange est ensuite exposé à la lumière visible pendant 120 minutes. Pour récupérer le catalyseur, une technique de centrifugation a été utilisée après chaque cycle de dégradation. Les résultats présentés dans la **Figure III-12** indiquent qu'après cinq cycles, le niveau de dégradation atteint 95%. Cette observation suggère que le matériau CZA conserve sa performance de manière constante, ce qui témoigne de sa capacité à maintenir son efficacité malgré les cycles répétés d'utilisation.

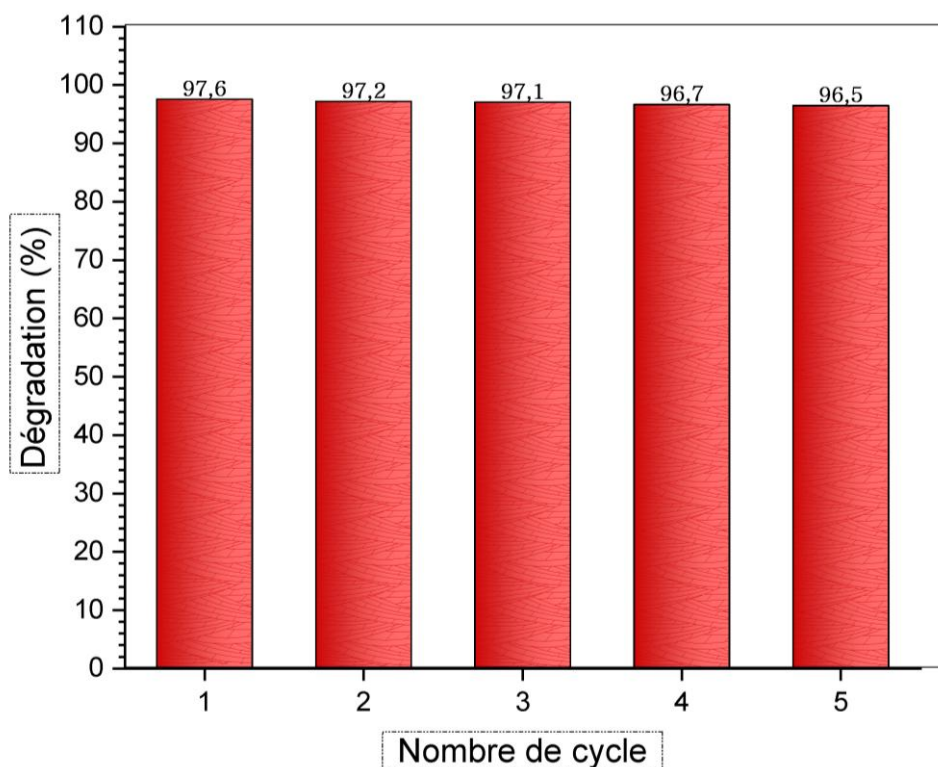


Figure III-12 : Cycles de la photodégradation de la RhB en présence de CZA sous irradiation par la lumière solaire

The page features decorative geometric shapes in the corners. In the top-right corner, there are overlapping triangles in shades of brown and black. In the bottom-left corner, there are overlapping triangles in shades of dark brown and black.

Conclusion Générale

Cette étude avait pour objectif d'évaluer l'efficacité photocatalytique de nanomatériaux à base d'oxydes métalliques, notamment le CuO, ZnO et le ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃, pour la photodégradation de la Rhodamine B dans l'eau sous irradiation UV et solaire.

Les catalyseurs ont été élaborés avec succès par la méthode polyol et caractérisés par diverses techniques telles que la spectroscopie IR, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie UV-Visible. Ces analyses ont confirmé la structure et la morphologie souhaitées pour une activité photocatalytique optimale.

Les tests photocatalytiques sous rayonnement solaire et UV ont clairement démontré la supériorité du ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃ en termes de cinétique et de taux de dégradation du polluant modèle. Ce résultat s'explique par une synergie entre les oxydes métalliques permettant une meilleure séparation des charges photogénérées.

De plus, la régénération du photocatalyseur ternaire sur plusieurs cycles successifs a confirmé sa stabilité et sa capacité à maintenir son efficacité dans le temps.

Cette étude a donc permis de valider le fort potentiel des nanocomposites à base d'oxydes métalliques, et en particulier de CuO-ZnO-Al₂O₃, pour des applications en photocatalyse environnementale visant à dépolluer les eaux contaminées par des colorants organiques. Ces résultats encourageants ouvrent la voie au développement et à l'optimisation de tels photocatalyseurs pour le traitement des effluents industriels.

The page features decorative geometric shapes in the corners. In the top-right corner, there are overlapping triangles in shades of gray and black. In the bottom-left corner, there are similar overlapping triangles in shades of gray and black.

Références Bibliographiques

- [1] Gaujous D, 2008. La pollution des eaux aquatiques, 2em addition. (43)
- [2] Le monnier M L , Viguier M, 1978. Les textiles et leur entretien Edition Jaques Lanore.(52)
- [3] Lacombe, S., Tran-Thi, T.-H., Guillard, C., Herrmann, J.-M., Keller-Spitzer, V., Keller, N., Maurette, M.-T., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin, C., Rincon, A.-G., & Robert, D. (2007). La photocatalyse pour l'élimination des polluants.
- [4] Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W., & Hone, F. G. (2023). Experimental and computational study of metal oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutants: A comprehensive review. *RSC Advances*, 13, 18404-18442
- [5] Balakumar, S., Keller, V., & Shankar, M. V. (Eds.). (2021). *Nanostructured Materials for Environmental Applications*.
- [6] Upadhyay, G. K., Rajput, J. K., Pathak, T. K., Kumar, V., & Purohit, L. P. (2018). Synthesis of ZnO:TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light. *Vacuum*.
- [7] Dehdar, A., Asgari, G., Leili, M., Madrakian, T., & Seid-mohammadi, A. (2021). Step-scheme BiVO₄/WO₃ heterojunction photocatalyst under visible LED light irradiation removing 4-chlorophenol in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 297, 113338.
- [8] Kamsuwan, T., Guntida, A., Praserttham, P., & Jongsomjit, B. (2022). Differences in Deterioration Behaviors of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts with Different Cu Contents toward Hydrogenation of CO and CO₂. *ACS Omega*, 7, 25783-25797.
- [9] BALTES, C., VUKOJEVIC, S., & SCHUTH, F. (2008). Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, 258(2), 334–344.
- [10] GUO, X., LI, L., LIU, S., BAO, G., & HOU, W. (2007). Preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis using parallel-slurry-mixing method. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35(3), 329–333.
- [11] Klementova, S., Kahoun, D., Doubkova, L., Frejlichova, K., Dusakova, M., & Zlamal, M. (2017). Catalytic photodegradation of pharmaceuticals – homogeneous and heterogeneous photocatalysis. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16(1), 67–71.
- [12] <https://www.teqoya.fr/technologie-purification-air-photocatalyse/>
- [13] Palmisano, G., Augugliaro, V., Pagliaro, M., & Palmisano, L. (2007). Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*, (33), 3425-3437.
- [14] Maeda, K., & Domen, K. (2010). Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18), 2655–2661.
- [15] Allaker, R. P. (année de publication). *Nanoparticles and the Control of Oral Biofilms*. Institut de Dentisterie, Queen Mary University of London, Barts & The London School of Medicine and Dentistry, London, Royaume-Uni.
- [16] Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., & Kalantar-zadeh, K. (2014). Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2(27), 5247–5270.
- [17] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3395>
- [18] Wang, H., Xu, J.-Z., Zhu, J.-J., & Chen, H.-Y. (2002). Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, 244(1), 88–94.
- [19] Chang, Y.-N., Zhang, M., Xia, L., Zhang, J., & Xing, G. (2012). The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials*, 5(12), 2850–2871.

- [20] Letchumanan, D., Sok, S. P. M., Ibrahim, S., Nagoor, N. H., & Arshad, N. M. (2021). Plant-Based Biosynthesis of Copper/Copper Oxide Nanoparticles: An Update on Their Applications in Biomedicine, Mechanisms, and Toxicity. *Biomolecules*, 11(4), 564.
- [21] Arun, L., Karthikeyan, C., Philip, D., & Unni, C. (2019). Optical, magnetic, electrical, and chemo-catalytic properties of bio-synthesized CuO/NiO nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 109155.
- [22] Ogwu, Abraham & Darma, Tijjani & Bouquerel, Elian. (2007). Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 24.
- [23] Mahamuni, S. (2002). Formation of Single-phase CuO Quantum Particles. *Journal of Materials Research*, 17(05), 1220–1223.
- [24] Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Kramm, B., ... Ronning, C. (2013). The Physics of Copper Oxide (Cu₂O). *Oxide Semiconductors*, 201–226.
- [25] Rakhshani, A. E. (1991). The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu₂O films. *Journal of Applied Physics*, 69(4), 2365–2369.
- [26] <https://byjus.com/chemistry/copper-oxide/>
- [27] Nowakowska, H., Zakrzewski, Z., Moisan, M., & Lubanski, M. (1998). Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(12), 1422–1432.
- [28] Chen, C., He, L., Lai, L., Zhang, H., Lu, J., Guo, L., & Li, Y. (Année de publication). Magnetic properties of undoped Cu₂O fine powders with magnetic impurities and/or cation vacancies
- [29] E. H. Kennard, E.O.Dieterich.Phys.Rev.9 (1917) 58.
- [30] L.C. Chen, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1172.
- [31] H. Wei, H. Gong, Y. Wang, X. Hu, L. Chen, H. Xu, P. Liu, B. Cao, Crystengcomm. 13(2011) 6065.
- [32] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301.
- [33] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zinc-Oxide#section=SpringerMaterials-Properties>
- [34] Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1-3), 383–387.
- [35] Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2020). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*.
- [36] Samuel, S.M., Bose, L., & George, K.C. (2009). Optical properties of ZnO nanoparticles. *SB Academic Review*, 16(1&2), 57-65.
- [37] Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., ... Yang, S. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials*, 60, 208–337.
- [38] Kumar, A., & Kumar, D. (2020). Synthesis and applications of copper oxide nanoparticles: An overview. *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 7(7), 3890. ISSN 2515-8260
- [39] Kudhur, A.Y., Salim, E.T., Kara, I., Mahdi, R.O., & Alsultany, F.H. (2022). Applications of Cu₂O Nanoparticles Prepared via Various Techniques: A Review Paper. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 15(Special Issue), 131-137.
- [40] Koiki, B. A., & Arotiba, O. A. (2020). Cu₂O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review. *RSC Advances*, 10(60), 36514–36525.
- [41] Klingshirn, C. F., Meyer, B. K., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. (2010). *Zinc Oxide*. Springer Series in Materials Science.

- [42] Subhan, M.A., Neogi, N., Choudhury, K.P. (2022). Industrial Manufacturing Applications of Zinc Oxide Nanomaterials: A Comprehensive Study. *Nanomanufacturing*, 2, 265–291.
- [43] Harish, V.; Ansari, M.M.; Tewari, D.; Gaur, M.; Yadav, A.B.; García-Betancourt, M.-L.; Abdel-Haleem, F.M.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. *Nanomaterials* 2022, 12, 3226.
- [44] Cele, T. (2020). Preparation of Nanoparticles. *Engineered Nanomaterials - Health and Safety*.
- [45] Fiévet, F., & Brayner, R. (2012). The Polyol Process. *Nanomaterials: A Danger or a Promise?* 1–25.
- [46] Raul, P. K., Senapati, S., Sahoo, A. K., Umlong, I. M., Devi, R. R., Thakur, A. J., & Veer, V. (2014). CuO nanorods: a potential and efficient adsorbent in water purification. *RSC Adv.*, 4(76), 40580–40587.
- [47] Valerio, T. L., Maia, G. A. R., Gonçalves, L. F., Viomar, A., Banczek, E. do P., & Rodrigues, P. R. P. (2019). Study of the Nb₂O₅ Insertion in ZnO to Dye-sensitized Solar Cells. *Materials Research*, 22(suppl 1).
- [48] Rajendran, S. P., & Sengodan, K. (2017). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide and Iron Oxide Nanoparticles Using *Sesbania grandiflora* Leaf Extract as Reducing Agent. *Journal of Nanoscience*, 2017, 1–7.
- [49] Walunj, P., et al. (2023). Polyol-mediated zinc oxide nanoparticles as photocatalytic and antimicrobial agents. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*
- [50] Aghaei, M., Sajjadi, S., & Keihan, A. H. (2020). Sono-coprecipitation synthesis of ZnO/CuO nanophotocatalyst for removal of parathion from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [51] Ajamein, H., & Haghighi, M. (2016). On the microwave enhanced combustion synthesis of CuO–ZnO–Al₂O₃ nanocatalyst used in methanol steam reforming for fuel cell grade hydrogen production: Effect of microwave irradiation and fuel ratio. *Energy Conversion and Management*, 118, 231–242.
- [52] Ajamein, H., & Haghighi, M. (2016). Influence of ambient gas on microwave-assisted combustion synthesis of CuO–ZnO–Al₂O₃ nanocatalyst used in fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming. *Ceramics International*, 42(16), 17978–17989.
- [53] Estrada-Urbina, J., Cruz-Alonso, A., Santander-González, M., Méndez-Albores, A., & Vázquez-Durán, A. (2018). Nanoscale Zinc Oxide Particles for Improving the Physiological and Sanitary Quality of a Mexican Landrace of Red Maize. *Nanomaterials*, 8(4), 247.
- [54] Wilhelm, P., & Stephan, D. (2007). Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nanospheres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185(1), 19–25.
- [55] Kumaresan, N., Maria Angelin Sinthiya, M., Ramamurthi, K., Ramesh Babu, R., & Sethuraman, K. (2019). Visible light driven photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposites coupled with rGO heterostructures synthesized by solid-state method for RhB dye degradation. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [56] Chabri, S., Dhara, A., Show, B., Adak, D., Sinha, A., & Mukherjee, N. (2016). Mesoporous CuO–ZnO p–n heterojunction based nanocomposites with high specific surface area for enhanced photocatalysis and electrochemical sensing. *Catalysis Science & Technology*, 6(9), 3238–3252.

Résumé

Cette étude porte sur l'évaluation de l'efficacité photocatalytique d'une hétérostructure ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃ pour la dégradation de la Rhodamine B dans l'eau sous irradiation UV et solaire. Les catalyseurs ont été synthétisés par voie polyol. Les tests photocatalytiques ont montré une efficacité de la photodégradation importante avec le ternaire CuO-ZnO-Al₂O₃ sous lumière visible et UV. La régénération du photocatalyseur sur plusieurs cycles a confirmé sa stabilité. Ces résultats valident le fort potentiel de ces nanocomposites pour des applications en photocatalyse environnementale.

Mots-clés : Photocatalyse, Hétérostructure, CuO-ZnO-Al₂O₃, Dégradation, Rhodamine B

Abstract

This study investigates the photocatalytic efficiency of a CuO-ZnO-Al₂O₃ ternary heterostructure for the degradation of Rhodamine B dye in aqueous solutions under UV and solar irradiation. The photocatalysts were synthesized using a polyol method. Photocatalytic testing revealed important photodegradation efficiency with the CuO-ZnO-Al₂O₃ ternary structure under both visible and UV light. Furthermore, the ability to regenerate photocatalytic activity over several consecutive cycles confirmed the stability of the ternary heterostructure. These findings validate the significant potential of these nanocomposite materials for applications in environmental photocatalysis.

Keywords: Photocatalysis, Heterostructure, CuO-ZnO-Al₂O₃, Degradation, Rhodamine B