

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

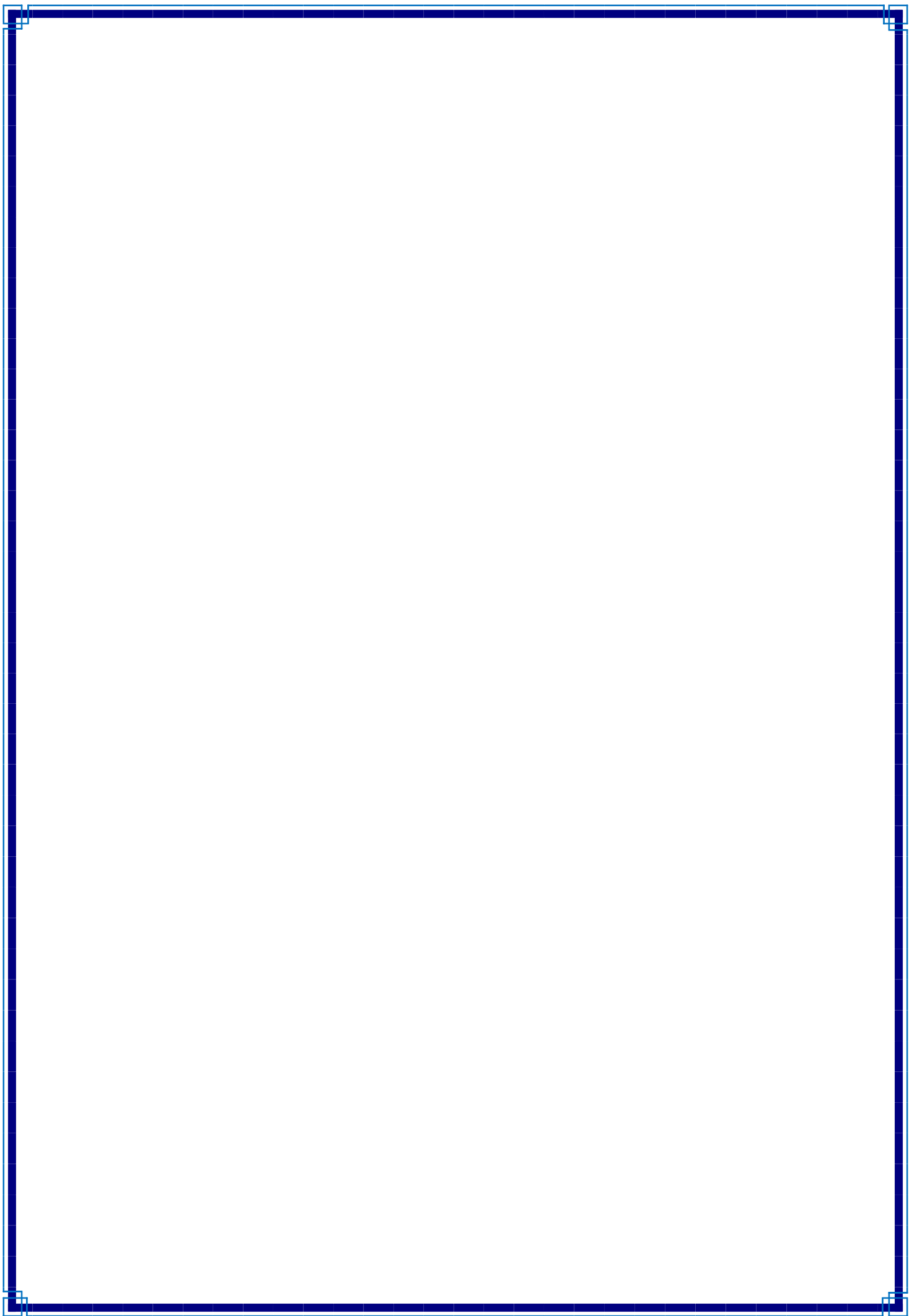
**Effet de dopage par le cobalt sur l'activité
photocatalytique de ZnO
Application : Photodégradation de méthylorange**

Présenté par *Missoum*

Farid

Déposé, le 07/12/2020, devant le Jury composé de :

BEKDA	HAMIDA	MCA	UMMTO	PRESIDENTE
BOZETINE	Hakima	MCB	UMMTO	ENCADREUR
MEZIANE	Smail	PROFESSEUR	UMMTO	CO-ENCADREUR
ANNANE	Kahina	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE



Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur CHAOUCHI AHCEN à qui j'exprime ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements à Madame H. BOZETINE Maître de Conférence Classe B à l'Université Mouloud MAMMARI, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.

J'adresse mes remerciements également à Monsieur S.MEZIANE Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Nous adressons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous mes enseignants qui ont fait preuve de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur. Merci de nous avoir guidés vers la réussite.

J'adresse mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire et qui m'ont encouragé tout au long de mon travail.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à mes parents, mes frères, et toutes les personnes qui m'ont particulièrement aidée dans les situations difficiles.

Merci à toutes et tous !!!

Table des matières

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale.....1

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1-Généralités sur les colorants.....	4
I.1.1- Définition.....	4
I.1.2 - Applications des colorants	4
I.1.3- Classification des colorants	4
<i>I.1.3.1- classification chimiques.....</i>	4
a- Les colorants azoïques.....	5
b- Les colorants anthraquinoniques.....	5
c- Les colorants triphénylméthanes.....	5
d- Les colorants indigoïdes.....	6
e- Les phtalocyanines.....	6
<i>I.1.3.2- Classification tinctoriale.....</i>	7
a- Les colorants acides ou anioniques.....	7
b- Colorants basiques ou cationiques.....	7
c- Les colorants de cuve.....	8
d- Les colorants réactifs.....	8
I.1.4 - Effets des colorants sur l'environnement.....	8
<i>I.1.4.1- Eutrophisation.....</i>	8
<i>I.1.4.2- Sous-oxygénation.....</i>	9
<i>I.1.4.3- Couleur, turbidité, odeur.....</i>	9
<i>I.1.4.4-La persistance.....</i>	9

<i>I.1.4.5- Cancer</i>	9
I.1.5-Procédés de traitement des colorants.....	9
<i>I.1.5.1- Méthodes physique</i>	9
a- Adsorption sur charbon actif.....	9
b- Filtration membranaire.....	10
<i>I.1.5.2- Méthode biologique</i>	10
<i>I.1.5.3-Méthodes chimiques</i>	10
a- Coagulation/floculation.....	10
b- Oxydation avancée.....	10
I.2- La photocatalyse	11
I.2.1-Définition de la photocatalyse.....	11
I.2.2-Principe de la photocatalyse.....	11
I.2.3-Domaines d'application de la photocatalyse.....	13
I.2.4- Les différentsphotocatalyseurs utilisés.....	13
I.2.5-Méthodes permettant d'augmenter l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur (Exp:ZnO).....	13
I.3-Généralités sur L'oxyde de zinc	14
I.3.1- La définition de l'oxyde de zinc.....	14
I.3.2- Propriétés de l'oxyde de zinc.....	14
<i>I.3.2.1- Les propriétés structurelles</i>	14
<i>I.3.2.2 - Les propriétés optiques</i>	15
<i>I.3. 2.3 - Les propriétés électriques</i>	16
I.3.3 - Méthodes de synthèse de ZnO.....	16
I.3.4 - Applications de ZnO.....	17
I.3.5 - Dopage de ZnO.....	17
<i>a-Dopage de type N</i>	17
<i>b-Dopage de type P</i>	17
<i>c-Méthodes de dopage</i>	18

Chapitre II

Matériel et méthode de synthèse

II.1-Méthode de synthèse	20
II.2- Mode opératoire	21
a- Synthèse de ZnO pur.....	21
b- Synthèse de ZnO dopé avec le cobalt.....	21
II.3-Application à la photocatalyse	21
II.3.1- Préparation de la solution de méthylorange (MO).....	22
II.3.2- Test photocatalytique.....	23
II.3.3- Calcul du taux de dégradation.....	24
II.3.4- Cinétique de dégradation.....	24
II.4- Méthodes de caractérisation	25
II.4.1-Diffraction des rayons X (DRX).....	25
II.4.2-Spectrophotométrie UV/Visible	26
II.4.3- Spectroscopie infrarouge.....	26

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1- Caractérisation des échantillons	29
III.1.1-Diffraction des Rayons X (DRX).....	29
III.1.2-Spectroscopie Infrarouge.....	30
III.1.3-Spectroscopie UV-Visible.....	31
III.2-Tests photocatalytiques	32
III.2.1-Influence de dopage sur la photodégradation de MO.....	34

III.2.2-Cinétique de dégradation.....	35
Conclusion générale.....	37

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Structure du rouge para.....	5
Figure I.2 : Structure du colorant Anthraquinone.....	5
Figure I.3 : Structure de triphénylméthane.....	6
Figure I.4 : Structure du carmin d'indigo.....	6
Figure. I. 5 : Structure de la phtalocyanine.....	6
Figure. I.6 : Structure du colorant rouge Congo.....	7
Figure. I.7 : Structure du colorant violet de gentiane.....	7
Figure .I.8 : Structure du Noir Réactif 5.....	8
Figure I.9: Schéma de principe de la photocatalyse.....	11
Figure I.10 : Les étapes de la dégradation de méthylorange.....	12
Figure I.11 : Les différentes formes d'oxyde de zinc.....	14
Figure I.12 : Représentation des différentes structures de ZnO : (a) ROCKSALT, (b) zinc BLENDE et (c) WURTZIE.....	15
Figure I.13 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).....	15
Figure I.14: Transmission d'un film d'oxyde de zinc à deux températures différentes.....	16

CHAPITRE II

Figure II.1: four à micro-onde.....	20
Figure II.2: Spectre UV-Visible d'une solution diluée de MO.....	23
Figure II.3: Photographie du réacteur photochimique utilisé.....	24

Figure II.4 : Schéma de principe de la diffraction de rayons X.....	25
Figure II.5: Spectrophotomètre UV-Visible.....	26
Figure II.6: Spectrophotomètre infrarouge IR.....	27

CHAPITRE III

Figure III.1: Photographie de poudres obtenues.....	29
Figure III.2 : Spectre de diffractions des rayons X de ZnO pur.....	30
Figure III.3 : Spectre Infrarouge de ZnO pur et ZnO/Co 3%.....	30
Figure III.4 : Spectre UV -Visible de ZnO pur et ZnO dopé avec le cobalt 3%.....	31
Figure III.5 : Changement de couleur de méthylorange en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO pur.....	32
Figure III. 6 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV ($\lambda = 365$ nm) en absence et en présence du photocatalyseur, 50 mg du catalyseur, 50 ml de MO et $[C_{MO}] = 10$ mg/l.....	33
Figure III.7 : Le rendement de la photodégradation en absence d'un photocatalyseur et en présence de ZnO pur, ZnO/Co1% et ZnO/Co 3%.....	33
Figure III. 8 : Dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV ($\lambda = 365$ nm), en absence d'un photocatalyseur et en présence de ZnO pur, ZnO/Co1% et ZnO/Co 3%.....	34
Figure III.9 : Cinétique de dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) en absence d'un photocatalyseur et en présence de: ZnO pur, ZnO/Co1% et ZnO/Co3%.....	34

Liste des tableaux

CHAPITRE II

Tableau II.1. Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses.....20

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques du MO et sa structure chimique.....22

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Constantes de vitesse pour la dégradation de MO en absence du catalyseur et en présence de catalyseur.....35

Introduction générale

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement réduites suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture. Les rejets de micropolluants d'origine variable (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...) dans l'environnement ne cessent d'augmenter.

Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi.

De nombreuses études ont développé des procédés de traitement tel-que l'adsorption, la précipitation, la coagulation et la floculation afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Ces procédés classiques de traitement sont pour la plupart non destructifs, ils ne font que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. C'est la raison pour laquelle on fait appel aux procédés d'oxydation avancée qui sont basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}), qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation qui s'est rapidement développé ces dernières années. Ses avantages sont nombreux en particulier son faible cout, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de la minéralisation totale des polluants.

Plusieurs types de photocatalyseurs ont été utilisés pour la dégradation de différents colorants. On peut distinguer les oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO ,), les sulfures métalliques (ZnS , CuS , CdS ..) et les perovskites (CrFeO_5 , CaFeO_5 , SrTiO_3 , BaFeO_3).

L'oxyde de Zinc (ZnO) est l'oxyde métallique le plus utilisé en raison de sa large bande interdite (3,37 eV), son faible coût, sa non toxicité, son abondance dans la croûte terrestre et sa facilité de préparation. Cependant il souffre de la recombinaison rapide des paires électrons-trous, qui réduit significativement son efficacité photocatalytique. Pour palier à ce problème plusieurs stratégies ont été adoptées, on cite le dépôt des métaux nobles (Pt, Au et Ag), le dopage par les métaux de transition et la réalisation d'hétérostructure avec les matériaux de carbone et avec d'autres semi-conducteurs.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de dopage sur les propriétés photocatalytique de ZnO.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique qui est subdivisée en trois parties. La première partie présente des généralités sur les colorants, leurs effets sur l'environnement et les méthodes de traitements. La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse à la photocatalyse, son principe et les domaines d'application. La troisième partie présente des généralités sur l'oxyde de zinc.

Le deuxième chapitre abordera la partie matérielle et méthodes. Nous décrirons le protocole expérimental, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes de caractérisations utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la représentation de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail et les résultats obtenus.

I.1 - Généralités sur les colorants

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits annuellement dans le monde entier [1].

I.1.1- Définition

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée.

Les chromophores sont des groupements d'atomes qui portent au moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont responsables de la coloration de la molécule.

Les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance.

I.1.2 - Applications des colorants

Les colorants occupent actuellement une importante place dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de bâtiment (peinture), de textile à usage médicale, des matières plastiques (pigments), pharmaceutique (colorants), cosmétique, agroalimentaire (colorants alimentaires) et l'imprimerie (encre, papier).

I.1.3- Classification des colorants

Il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...).

I.1.3.1- Classification chimiques

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupement chromophore.

a- Les colorants azoïques

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

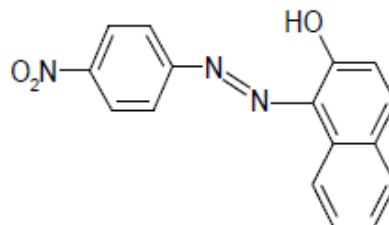


Figure I.1 : Structure du rouge paramonoazoïque

b- Les colorants anthraquinoniques

Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

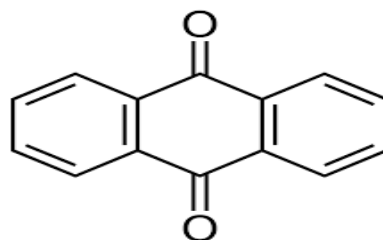


Figure I.2 : Structure du colorant Anthraquinone

c- Les colorants triphénylméthanés

Leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, ils permettent découvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

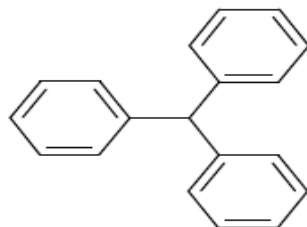


Figure I.3 : Structure de triphénylméthane

d- Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

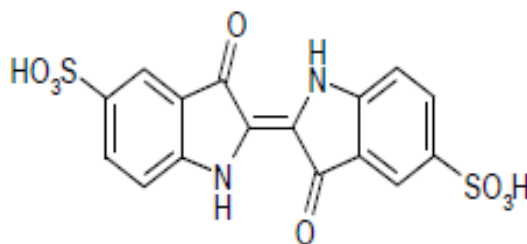


Figure I.4 : Structure du carmin d'indigo

e- Les phtalocyanines

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

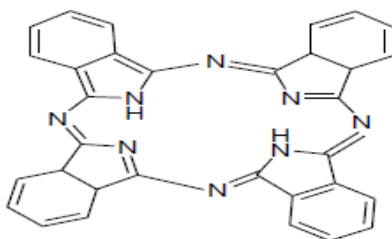


Figure I. 5 : Structure de la phtalocyanine

I.1.3.2- Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application

a- Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, au deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le rouge Congo.

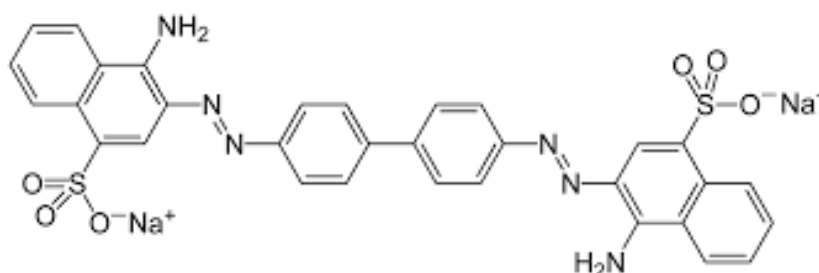


Figure I.6 : Structure du colorant rouge Congo

b- Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-\text{NH}_2$ ou imino $=\text{NH}$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le violet de gentiane.

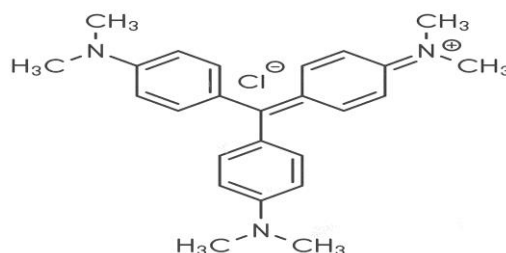


Figure I.7 : Structure du colorant violet de gentiane

c-Les colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.

d-Les colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure I.8.

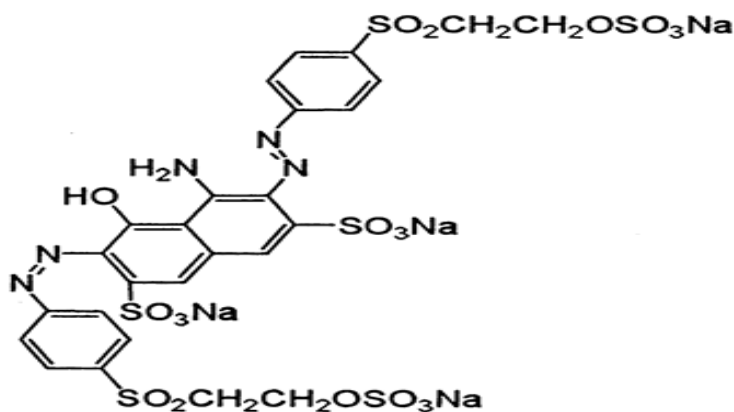


Figure I.8 : Structure du Noir Réactif 5

I.1.4 - Effets des colorants sur l'environnement

Les décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques qui sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et la réduction de la pénétration de la lumière due à leur couleur.

I.1.4.1- Eutrophisation

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

I.1.4.2- Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) [2] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

I.1.4.3- Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, croissance bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al (1998)[3] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g l⁻¹. En dehors de l'aspect esthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.1.4.4- La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossible à épurer de manière naturelle [4]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.

I.1.4.5- Cancer

L'effet mutagènes, tératogène ou cancérigène des colorants apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes. Ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [5].

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.l⁻¹[6].

I.1.5- Procédés de traitement des colorants

Les méthodes d'élimination des colorants sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques, chimiques et biologiques.

I.1.5.1- Méthodes physique

a- Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas les réduire. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur(à cause de sa capacité

d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [7-8]. Toutefois, l'adsorption ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [9].

b-Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [10].

I.1.5.2- Méthode biologique

L'avancée technologique a permis la conception des systèmes de traitement biologique perfectionnés en se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Ces procédés biologiques se font selon deux modes: traitements en aérobie(en présence de l'oxygène O₂) et traitement en anaérobie (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

I.1.5.3 Méthodes chimiques

a- Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [11]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques qui sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

b- Oxydation avancée

Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la génération d'un radical $\cdot\text{OH}$ qui est un oxydant très fort ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Cette technique est généralement appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On cite à titre d'exemple, l'ozonation, la peroxonation (H₂O₂/O₃), le procédé Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂) et la photocatalyse.

I.2- La photocatalyse

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur qui permet d'augmenter la vitesse des réactions chimiques thermodynamiquement possible. Le catalyseur est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, il n'est pas consommé et se trouve inchangé à la fin de la réaction. On distingue :

- La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.
- La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases.

I.2.1- Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un processus catalytique hétérogène qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux.

I.2.2- Principe de la photocatalyse

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure où égale à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un trou dans la bande de valence (h^+) appelé site d'oxydation et un électron dans la bande de conduction (e^-) appelé site de réduction. Les trous ont des propriétés oxydantes et les électrons ont des propriétés réductrices.

Les trous photogénérés atteignent la surface de photocatalyseur réagissent avec des groupements hydroxyles ou de l'eau adsorbé pour former les radicaux hydroxyles (OH^\cdot).

Les électrons photogénérés quand à eux réagissent avec les molécules d'oxygène pour former le radical superoxyde ($O_2^{\cdot-}$). Ce mécanisme est représenté sur la Figure 1.9.

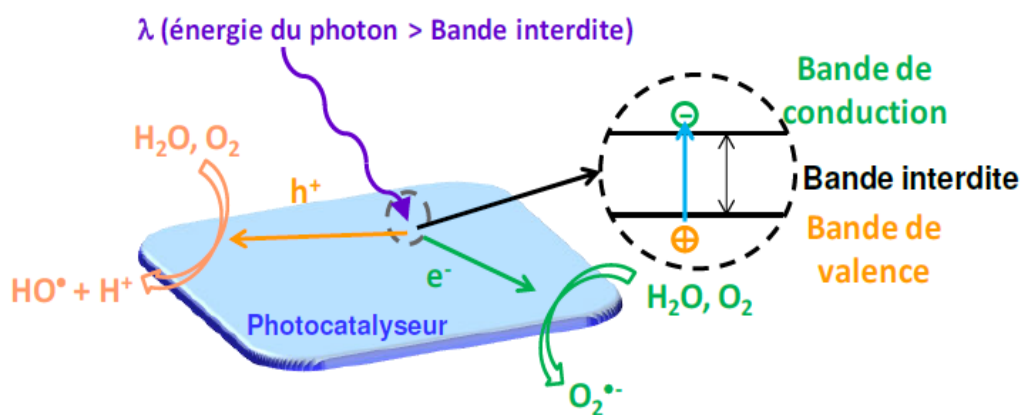
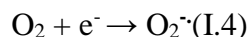
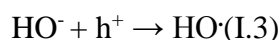
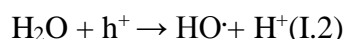
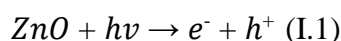


Figure I.9: Schéma de principe de la photocatalyse [12]

Les différentes réactions qui se déroulent à la surface du catalyseur sont les suivantes :



La photodégradation des molécules organiques est un procédé permettant la dégradation complète des molécules jusqu'à leur minéralisation. La minéralisation étant la décomposition de la molécule en CO_2 et H_2O , qui passe par différentes étapes de dégradation intermédiaire.

Exemple : La photodégradation de méthylorange

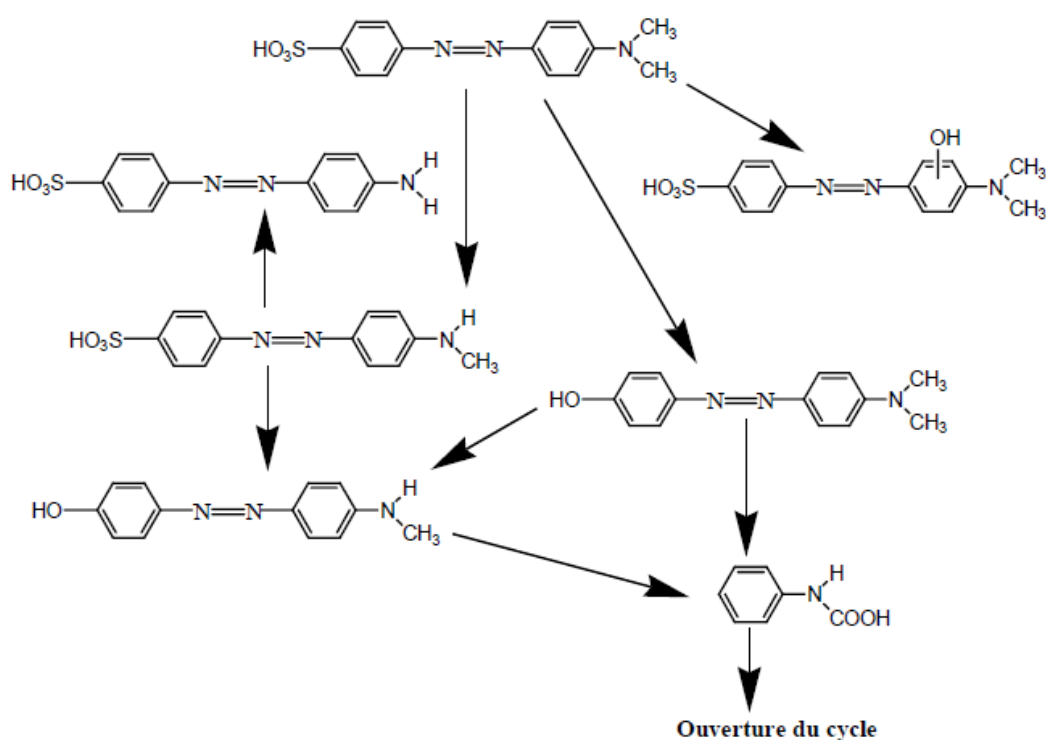


Figure I.10 : Les étapes de la dégradation de méthylorange

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'eau, l'intensité lumineuse, la concentration en O_2 dissous, la température, le pH et la concentration en polluants. Elle peut dépendre également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur.

I.2.3-Domains d'application de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée pour la dégradation totale de nombreux composés organiques en phase liquide ou gazeuse. Elle peut être utilisée dans le traitement des eaux, de l'air, pour la désodorisation et comme agent antibactérien. La photocatalyse est aussi utilisée pour la production de l'énergie propre (production d'hydrogène).

I.2.4-Les différents photocatalyseurs utilisés

Le photocatalyseur idéal est thermodynamiquement stable, activé sous lumière visible et/ou proche UV, génère des paires électrons-trous hautement énergétiques et de durée de vie élevée. Il résiste à la photocorrosion, est non toxique, économique et facilement disponible. Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc...).

Parmi les oxydes les plus intéressants, l'oxyde de zinc car il est inerte chimiquement non toxique, peu cher, possède une bande de gap large et montre une activité photocatalytique importante.

I.2.5-Méthodes permettant d'augmenter l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur (Exp: ZnO)

La recombinaison des porteurs de charge h^+ et e^- créés au sein du photocatalyseur est un phénomène limitant la réaction de dégradation photocatalytique. Pour réduire cette recombinaison et améliorer l'activité photocatalytique, plusieurs stratégies ont été rapportées.

a) Dépôt des métaux nobles tels que : Pt, Au, et Ag en surface. Ce dépôt permet la formation de barrières de Schottky : une partie des électrons issue de l'excitation du semi-conducteur migre sur le métal diminuant ainsi la probabilité de recombinaison des charges [13].

b) Ajout de niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur grâce à un dopage par des ions métalliques (Fe^{3+} , Cr^{3+}). Le semi-conducteur ainsi traité possède des niveaux d'énergie donneurs ou accepteurs au sein de la bande interdite, cette technique permet de recevoir des photons dans le domaine du visible.

c) Dopage par des atomes non métalliques (N, S, C). Ce dopage change la structure des bandes énergétiques de semi-conducteur qui conduit à l'élargissement de la bande de valence.

e) Augmentation de la surface spécifique par la formation des hétérostructures (nanocomposites) avec les matériaux de carbone tels que le graphène, le charbon actif, les fibres de carbone et les carbones quantiques dopés (CQDs).

I.3- Généralités sur l'oxyde de zinc

I.3.1- La définition

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO et d'une couleur blanche. Il est couramment utilisé comme additif dans divers matériaux et produits, par exemple caoutchoucs, plastique, céramique, acier galvanisé, verres, ciments, peintures et dans les préparations pharmaceutiques. La figure ci-dessous représente le matériau ZnO qui se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (figure I.11a et b). Il peut aussi être synthétisé sous forme massive (figure I.11c).

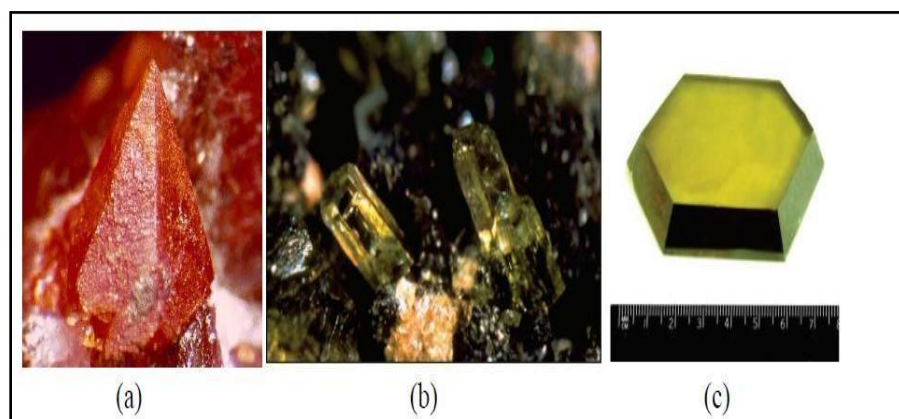


Figure I.11 : Les différentes formes d'oxyde de zinc

I.3.2- Propriétés de l'oxyde de zinc

I.3.2.1- Les propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur appartenant au groupe II-VI. Il existe sous trois formes cristallographiques différentes: La phase B_1 (ROCKSALT), la phase B_3 (BLENDE) et la phase B_4 (WURTZITE).

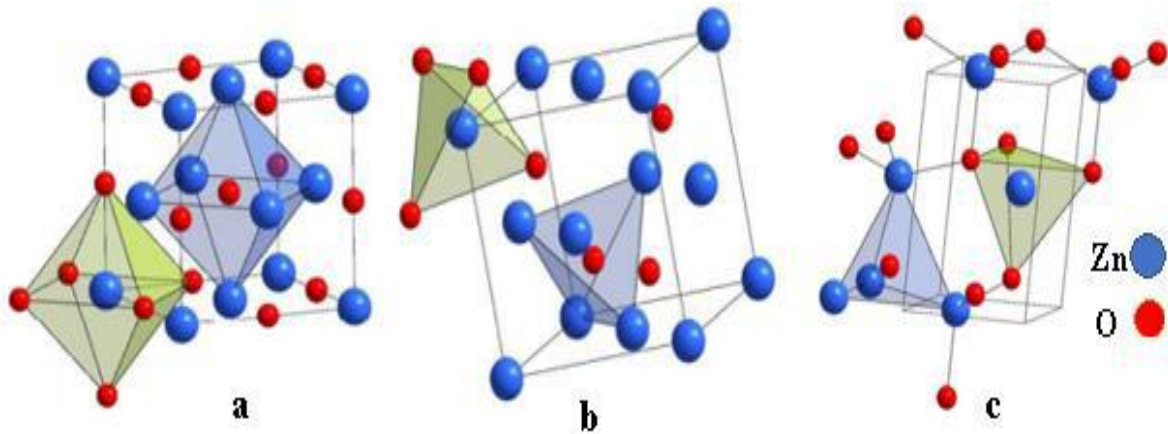


Figure I.12 : Représentation des différentes structures de ZnO : (a) ROCKSALT, (b) ZINC BLENDE et (c) WURTZITE [14].

Dans les conditions standards, la structure hexagonale (WURTZITE) est la plus stable thermodynamiquement sachant que les sommets de tétraédre sont entourés par quatre atomes d'oxygène et vice-versa, la coordination de cette structure est de type sp^3 avec des paramètres de maille ($a = 3,2520 \text{ \AA}$, $c = 5,205 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$).

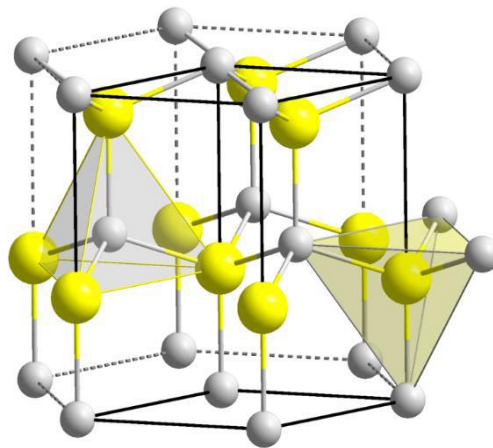


Figure I.13: Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [15].

I.3.2.2 - Les propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent son indice de réfraction varie entre 1,9 et 2,2. Il présente une absorption de longueur d'onde à 360 nm dans l'ultraviolet cela explique la largeur de la bande interdite directe ($E_g = 3,37 \text{ eV}$), par contre il est transparent dans le visible comme on le voit dans la figure I.14.

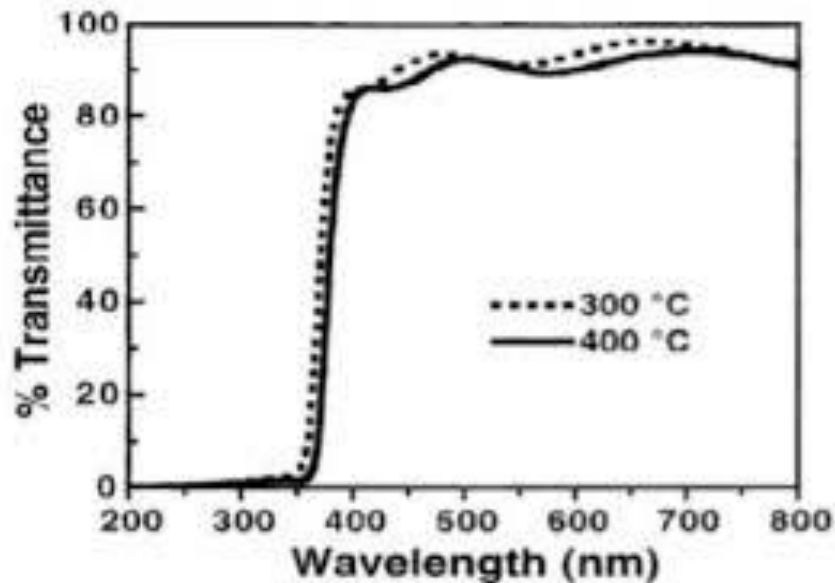


Figure I.14 : Transmission d'un film d'oxyde de zinc à deux températures différentes [16].

I.3.2.3 - Les propriétés électriques

La conduction électrique de ZnO se fait grâce à la présence des atomes de zinc dans les sites interstitiels (Zn_i), et les ions d'oxygène dans les lacunes (Vo). Les propriétés électriques sont reliées généralement à la nature de dopage type N ou type P.

En effet, ZnO, à l'état naturel, présente une conduction de type N. Cette conduction non intentionnelle est dû essentiellement à la présence de défauts ponctuels intrinsèques comme les lacunes et les interstitiels.

I.3.3 - Méthodes de synthèse de ZnO

L'oxyde de zinc est le seul matériau qui possède une grande variété de morphologie à l'échelle macro, micro et nanométrique. On peut le trouver sous forme massif, couches minces et différentes autres formes telles que les nanofils, nanocolonnes, nanofleurs, nanoressortset tripods.

L'oxyde de zinc est généralement synthétisé selon deux méthodes: la voie dite physique qui concerne des synthèses sous vide telles que: la pulvérisation cathodique[16], la pyrolyse[17], l'ablation laser [18-19] et la voie dite chimique qui a lieu généralement en milieu liquide. Parmi les méthodes chimiques adaptées pour la synthèse des nanoparticules de ZnO,

on cite : la méthode sol-gel [20-21], la synthèse par décomposition thermique [22], la synthèse hydrothermale [23-24], la précipitation à partir des solutions [25], la synthèse par voie électrochimique [26] et par voie organométallique[27] etc.

I.3.4 - Applications de ZnO

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc furent dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Cependant, ce matériau a connu un fort regain d'intérêt depuis les années 2000 due à une meilleure compréhension de ses propriétés physiques permettant d'envisager des applications variées (cellules solaires, diodes lasers, diodes électroluminescentes, photocatalyse, capteur de gaz...).

I.3.5 - Dopage de ZnO

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Le dopage induira une conductivité de type N ou P selon la valence des dopants, accepteurs ou donneurs.

a- Dopage de type N

Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante que l'atome qu'il remplace, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage de type N.

Il y a deux groupes des dopants de type N, le groupe III (Al, Ga, In) en substitution sur les sites Zn et le groupe VII (Cl, I) en substitution sur les sites O.

b- Dopage de type P

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente que l'atome qu'il remplace, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence de l'atome initiale. C'est un dopage de type P. Ce dopage se fait par l'introduction des éléments de groupe I (Li, Na, K, Cu, Ag) et des éléments de groupe V (N, P, As).

c- Méthodes de dopage

Le dopage est obtenu par deux techniques différentes: le dopage «in-situ» et le dopage «ex-situ».

- La méthode « in-situ» consiste à introduire l'élément dopant dans la matrice pendant la croissance du matériau.
- La méthode «ex-situ», l'impureté dopante est introduite après l'élaboration du matériau en utilisant soit une implantation ionique soit une diffusion thermique.

II.1-Méthode de synthèse

Les poudres synthétisées dans ce travail sont obtenues par la synthèse micro-onde. Cette méthode est une synthèse thermique permet le transfert de l'énergie électromagnétique de réacteur vers la solution. Elle permet une meilleure homogénéité de la chaleur dans la solution ainsi qu'un chauffage direct des réactifs contrairement à une plaque chauffante dont la chaleur diffuse à travers la verrerie. La vitesse de la réaction est beaucoup plus rapide que dans le cas d'un procédé hydrothermal classique.



Figure II.1: Four à micro-onde

Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses sont cités dans le tableau (II.1).

Tableau II.1. Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses.

Nom commercial	Formule Chimique	Masse molaire	Etat physique
Nitrate de zinc hexahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	297.48 g/mol	Solide
Nitrate de cobalte hexahydraté	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	291.03 g/mol	solide
Méthylorange	$C_{14}H_{14}NaO_3S$	327,33 g/mol	Solide
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/mol	Solide

II.2- Mode opératoire

a- Synthèse de ZnO pur

On mélange un volume de 200 ml d'une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration (0.04 M) avec 40 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration (1.75 M). La solution de NaOH est ajoutée goutte à goutte (par la burette) et sous agitation pendant 30 min (pH= 12). On verse ensuite le mélange dans un cristalliseur de 500 ml puis on chauffe par micro-onde à une puissance de 400 W pendant 4 min. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, rincé à l'eau distillée pour éliminer toute les impuretés et ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h. Le produit final est noté ZnO pur.

b- Synthèse de ZnO dopé avec le cobalt

L'oxyde de zinc dopé est préparé par la même méthode de synthèse citée précédemment (ZnO pur) et dans les mêmes conditions expérimentales.


A un volume de 200 ml d'une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration (0.04 M), on ajoute une masse «**m**» de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suivie d'une agitation pendant 15 min. Un volume de 40 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration (1.75 M) est ajouté sous une agitation pendant 30 min (pH = 12). Le mélange est chauffé par micro-onde à une puissance de 400 W pendant 4 min. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, rincé plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h. Le produit final obtenu est noté ZnO/Co x%.

Dans ce travail ZnO/Co 1% est la masse $m= 0,023$ g et pour ZnO/Co3% elle est de 0,069 g

II.3-Application à la photocatalyse

Le colorant considéré dans cette étude est le méthylorange (MO), il appartient à la famille azoïque, appelé Hélianthine de formule chimique $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaO}_3\text{S}$. Le tableau II.2résume les caractéristiques physico-chimiques du méthylorange. Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé. Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé).

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique

Nom commercial Nom chimique	Méthylorange Orange de Méthyle	Aspect et structure chimique
Famille	Colorants azoïques	
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	
Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$) à 19,85 °C	5,20	
Point de fusion	> 300°C	
pH	-	
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	327,33	
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,28	

Le chauffage de méthylorange jusqu'à la décomposition, dégage des vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde et de dioxyde de carbone. Le méthylorange est considéré comme une substance toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme et peut provoquer une allergie cutanée.

I.3.1- Préparation de la solution de méthylorange (MO)

La solution mère du MO de concentration $1 g l^{-1}$ a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour les tests photocatalytiques, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu' à la concentration désirée. Le spectre UV-Visible de la solution du MO diluée est représenté sur la figure II.1. Le spectre montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 464 nm qui est due à la transition ($n \rightarrow \pi^*$) de groupement AZO (N=N) et une bande d'absorption plus faible dans la région de l'ultraviolet situé à 270 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$).

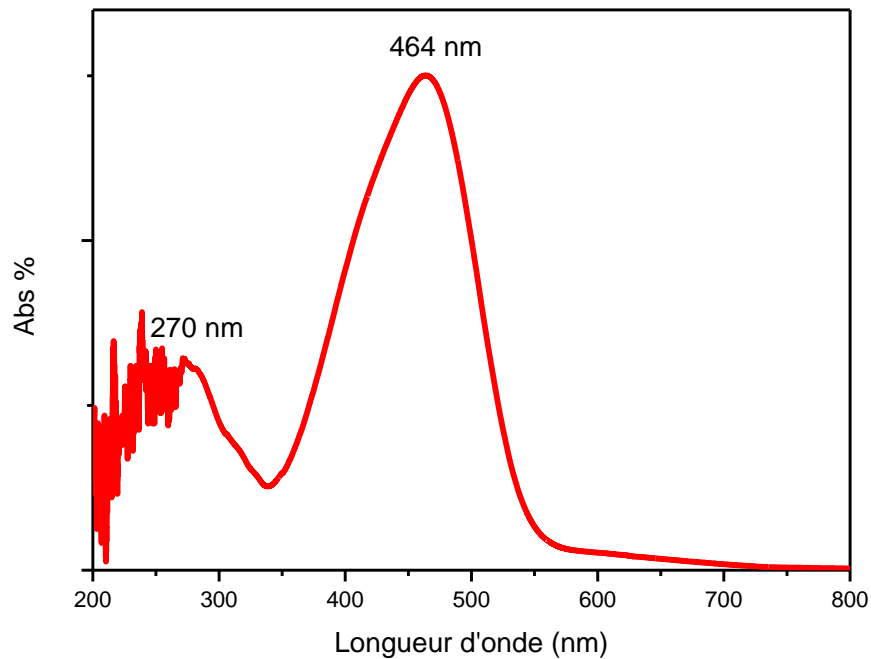


Figure II.2: Spectre UV-Visible d'une solution diluée de MO

I.3.2- Test photocatalytique

Les expériences de dégradation sont effectuées dans un bécher de 250 ml. A un volume de 50 ml de MO de concentration 10 mg/l, on ajoute une masse de 50 mg de catalyseur (ZnO pur ou ZnO/Co). Le mélange est agité pendant 30min à l'obscurité pour établir l'équilibre adsorption-désorption entre le MO et le catalyseur. Le mélange est ensuite irradié sous agitation avec une lampe UV de longueur d'onde de 365 nm, et d'une puissance de 125 W, placée à une distance de 17 cm de hauteur. Environ 2 ml de la suspension sont prélevés chaque 10 min et centrifugés pour séparer le photocatalyseur. Le surnageant est analysé par la spectrophotométrie UV-visible pour suivre la diminution de l'intensité du pic d'absorption de méthylorange ($\lambda = 464$ nm) en fonction du temps d'irradiation.

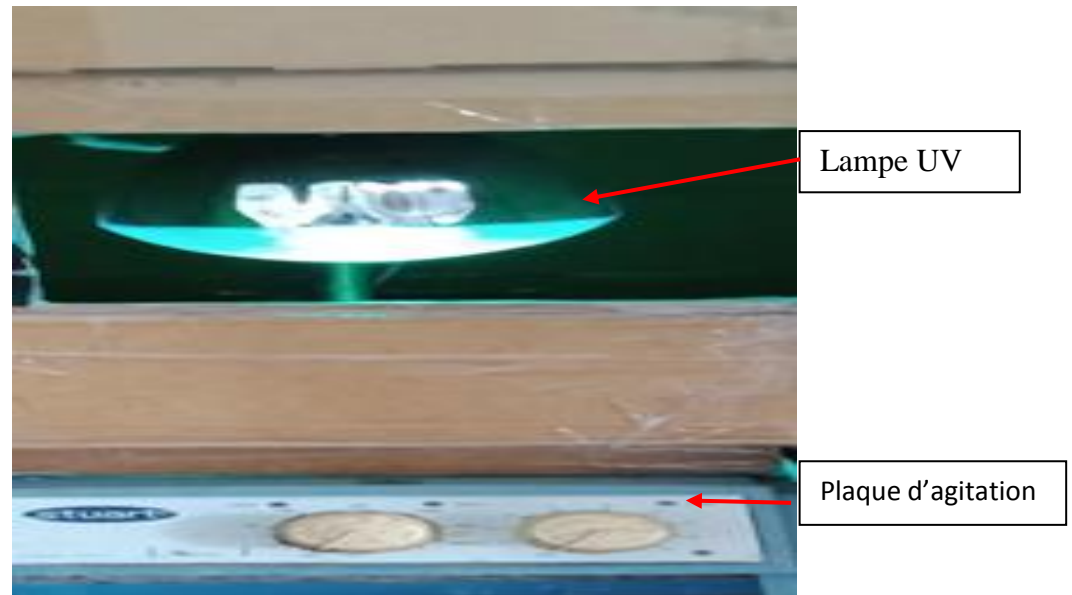


Figure II.3: Photographie du réacteur photochimique utilisé

I.3.3- Calcul du taux de dégradation

Le taux de la dégradation, noté R (%) en fonction du temps est observé en terme de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{\max} du colorant, il est calculé par la formule suivante:

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

A_0 : Représente l'absorbance initiale de méthyle orange.

A_t : Représente l'absorbance de méthyle orange à l'instant (t).

I.3.4- Cinétique de dégradation

- **Cinétique de premier ordre**

$$V = -d\left(\frac{[C]}{[dt]}\right) = k_{\text{app}}[C]^1 \quad (\text{II.2})$$

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

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

[c] : Concentration du méthyle orange (10 mg l^{-1})

t : Temps de réaction (min).

L'intégration de cette équation à l'état initial (t = 0) avec (C = C₀) conduit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{\text{app}}t \quad (\text{II.3})$$

II.4 - Méthodes de caractérisation

II.4.1- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon.

Le principe de cette technique repose sur une diffraction d'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ par les plans réticulaires (hkl) des cristaux du matériau étudié, un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident est donné par chaque microcristal orienté convenablement et il est détecté par un compteur à scintillations (Figure II.3).

La diffraction de rayons X n'aura lieu que si la relation de Bragg (Equation II.4) est vérifiée.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.4})$$

- **n** : Ordre de diffraction et est un nombre entier.
- **λ (nm)**: Longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- **d_{hkl} (nm)** : Distance inter-réticulaire du plan (hkl).
- **θ (°)** : Angle de diffraction.

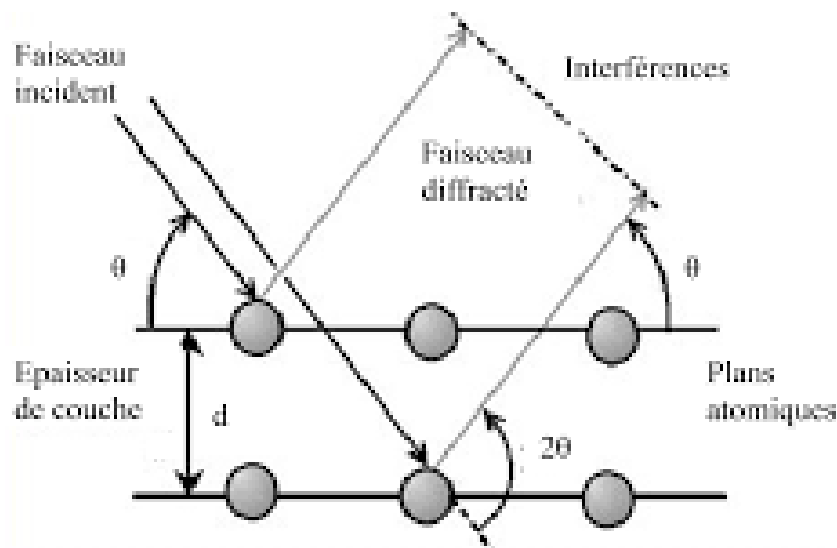


Figure II.4 : Schéma de principe de la diffraction de rayons X

II.4.2- Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est la technique la plus utilisée pour déterminer la teneur des colorants en solution. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au proche IR.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert

$$A = \log (I_0/I) \quad (\text{II.5})$$

Avec:

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée

I : Intensité de la lumière transmise

A : Absorbance

La caractérisation optique de nos poudres a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre de type SHIMADZU (voir figure II.4). Des solutions diluées de l'ordre de 10^{-5}M ont été préparées par le mélange des poudres avec l'eau distillée.



Figure II.5: Spectrophotomètre UV-Visible

II.4.3- Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectral qui permet de donner des informations sur la structure moléculaire et de déterminer les différents groupements fonctionnels à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules présents dans le matériau. Elle correspond à un rayon de lumière infrarouge qui produit deux

faisceaux, l'un passe à travers l'échantillon et l'autre à travers une référence dont l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis en passant par un séparateur et en entrant dans le détecteur. Les spectres IR des poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre IRAFFINITY-1S (SHIMADZU)(FigureII.5)



Figure II.6:Spectrophotomètre Infrarouge (IR)

Dans ce chapitre tous les résultats expérimentaux ont été représentés et discutés, ces derniers sont réparties en deux parties. La première partie est consacrée à la caractérisation des échantillons et la deuxième partie est consacrée à l'étude de la photodégradation de méthylorange et l'effet de dopage par le cobalt (Co) sur les propriétés photocatalytique de ZnO.

III. 1- Caractérisation des échantillons

L'oxyde de zinc pur et dopé est obtenu par la synthèse microonde. La méthode de dopage adoptée est la méthode in situ, dans cette méthode le précurseur de dopage est ajouté au moment de la réaction avant la formation de l'oxyde métallique. Les poudres obtenues sont représentées sur la figure III.1. La photographie montre que le ZnO pur a une couleur blanche, après l'ajout de cobalt une coloration grise apparaît. Ce changement de couleur indique la présence de cobalt.



Figure III.1: Photographie de poudres obtenues

III.1.1- Diffraction des Rayons X (DRX)

Afin d'identifier les différentes phases cristallines de matériaux préparés, il est nécessaire de réaliser la diffraction des rayons X. Le diffractogramme a été obtenu dans un domaine angulaire de 10-90°.

Le diffractogramme de diffraction des rayons X de ZnO pur est représenté sur la figure III.2. Les pics de diffraction à $2\theta = 31.68^\circ$, 34.35° , 36.09° , 47.36° , 56.48° , 62.70° , 66.23° , 67.87° , 68.99° et 76.77° sont attribués respectivement aux plans cristallins suivants: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (202) de la structure hexagonale Wurtzite de ZnO [28-29]. Le pic le plus intense est (101) ce qui indique que la direction préférentielle de croissance cristalline est orientée suivant la direction (101).

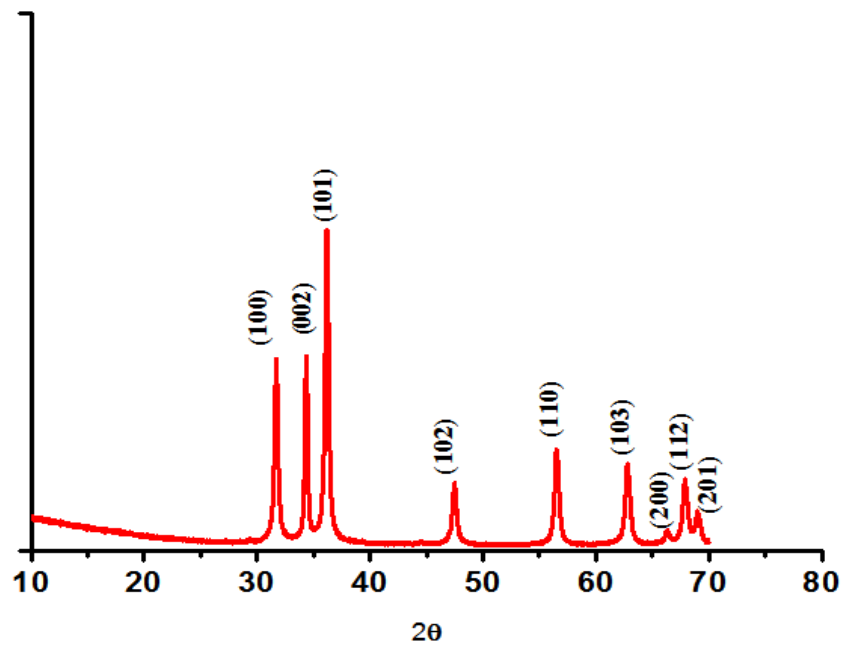


Figure III.2 : Spectre de diffractions des rayons X de ZnO pur.

III.1.2- Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est utilisée pour déterminer les différents groupes fonctionnels de nos matériaux. La figure III.3 représente le spectre IR en mode de transmission de ZnO pur et ZnO dopé avec le cobalt.

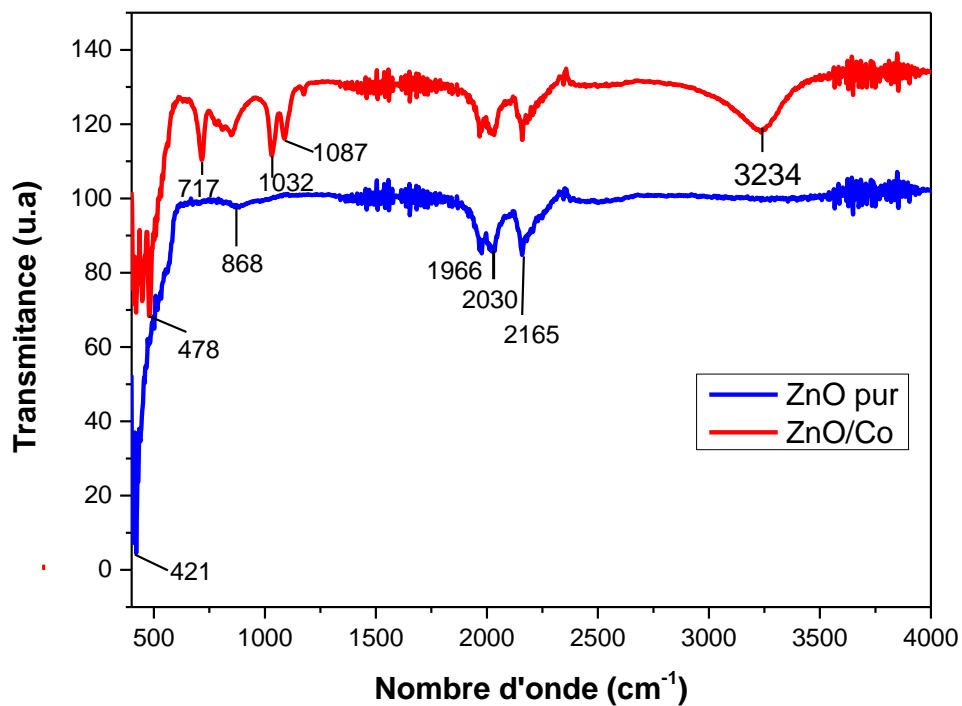


Figure III.3 : Spectre Infrarouge de ZnO pur et ZnO/Co 3%.

Sur le spectre infrarouge de ZnO pur on observe des pics à 868 cm^{-1} et 421 cm^{-1} qui caractérisent la bande de vibration de Zn-O [30]. Outre cette bande, la présence d'autres bandes intenses situées entre 1966 cm^{-1} , 2030 cm^{-1} et 2165 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la bande d'élongation de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées à la surface de ZnO [30-31].

On comparant les spectres IR de ZnO pur et ZnO/Co, de nouveaux pics apparaissent. Une large bande à 3377 cm^{-1} attribuée à la bande de vibration des groupements -OH des molécules d'eau [30-31], des pics à 1087 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} sont attribués à la bande d'élongation de Co-O et des pics à 717 cm^{-1} et 478 cm^{-1} caractérisent la bande de vibration de Co-O [32].

III.1.3- Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées par la spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4.

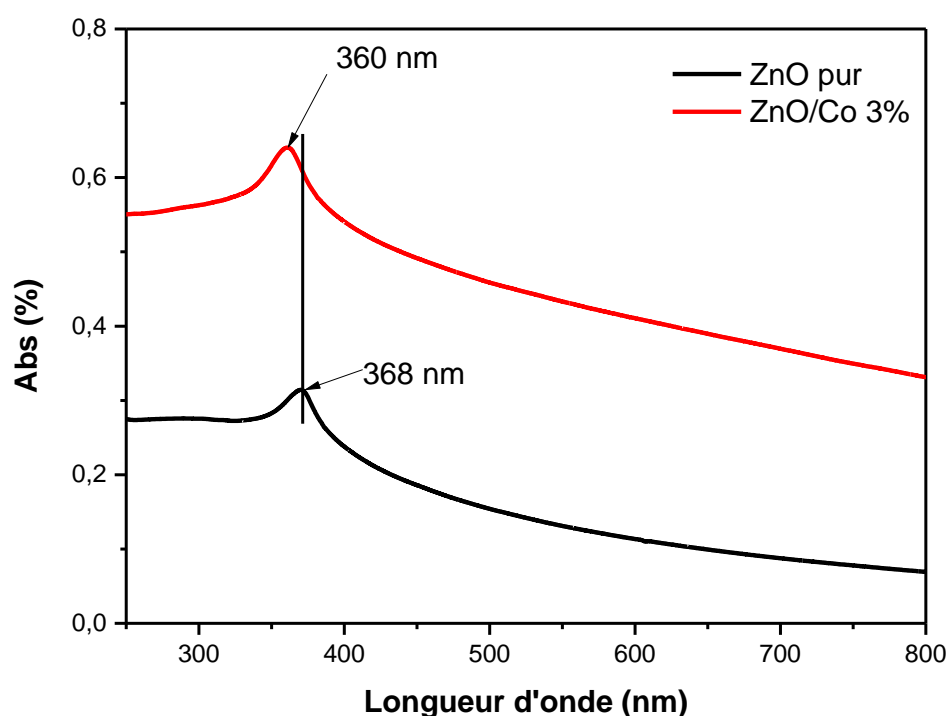


Figure III.4 : Spectre UV -Visible de ZnO pur et ZnO dopé avec le cobalt 3%.

Le spectre UV-Visible de ZnO pur montre la présence d'une bande d'absorption à 368 nm. Cette bande correspond à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction de ZnO[33]. Dans le cas de ZnO/Co 3% on remarque le déplacement de pic vers les faibles longueurs d'onde (360nm) ce qui peut être expliqué par l'interaction entre le Co et le ZnO.

III.2- Tests photocatalytiques

L'activité photocatalytique de ZnO vis-à-vis des molécules organiques a été évaluée en utilisant le méthylorange comme polluant sous la lumière UV.

La figure III.5 montre que le méthylorange devient incolore après 70 min d'irradiation. La disparition de la couleur indique la décomposition de MO. Cette dégradation est confirmée par l'analyse UV-Visible. Cette analyse nous permet de suivre la diminution de l'intensité du pic d'absorption de méthylorange ($\lambda = 464 \text{ nm}$) en fonction du temps d'irradiation.

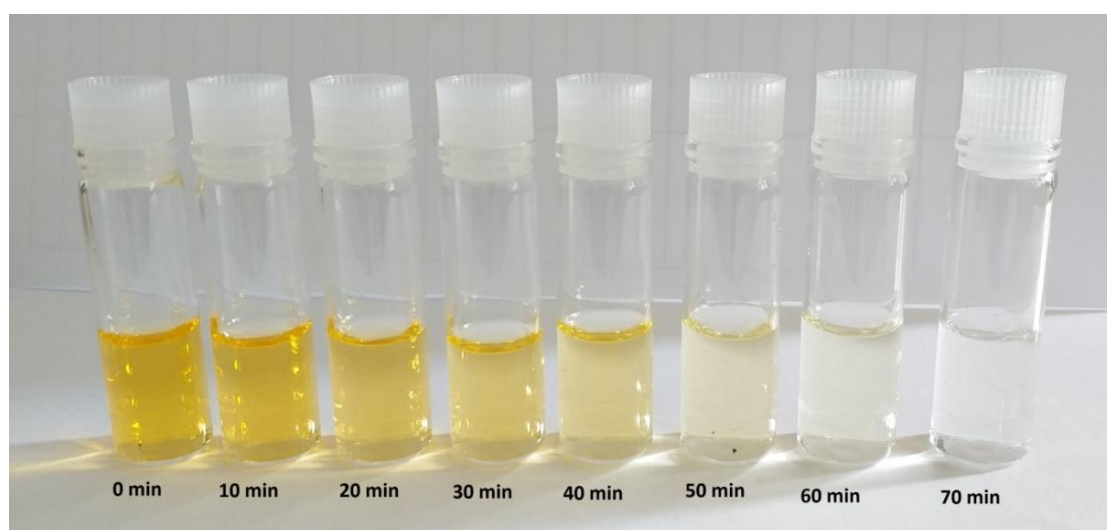


Figure III.5 :Changement de couleur de méthylorange en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO pur

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de méthylorange en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en absence et en présence des différents photocatalyseurs (ZnO pur, ZnO/Co 1% et ZnO/Co 3%) est représentée sur la figure III.6. On remarque que l'intensité de pic d'absorption caractéristique du MO (464 nm) diminue légèrement avec le temps d'irradiation en absence du photocatalyseur, ce qui indique que la lumière UV seule ne dégrade pas cette molécule. En présence de ZnO pur une diminution graduelle de ce pic a été constatée, ce qui indique que la dégradation de MO nécessite la présence d'un photocatalyseur.

Le rendement de la dégradation calculé à partir de ces spectres en utilisant l'équation (II.1) est représenté sur la figure III.7.

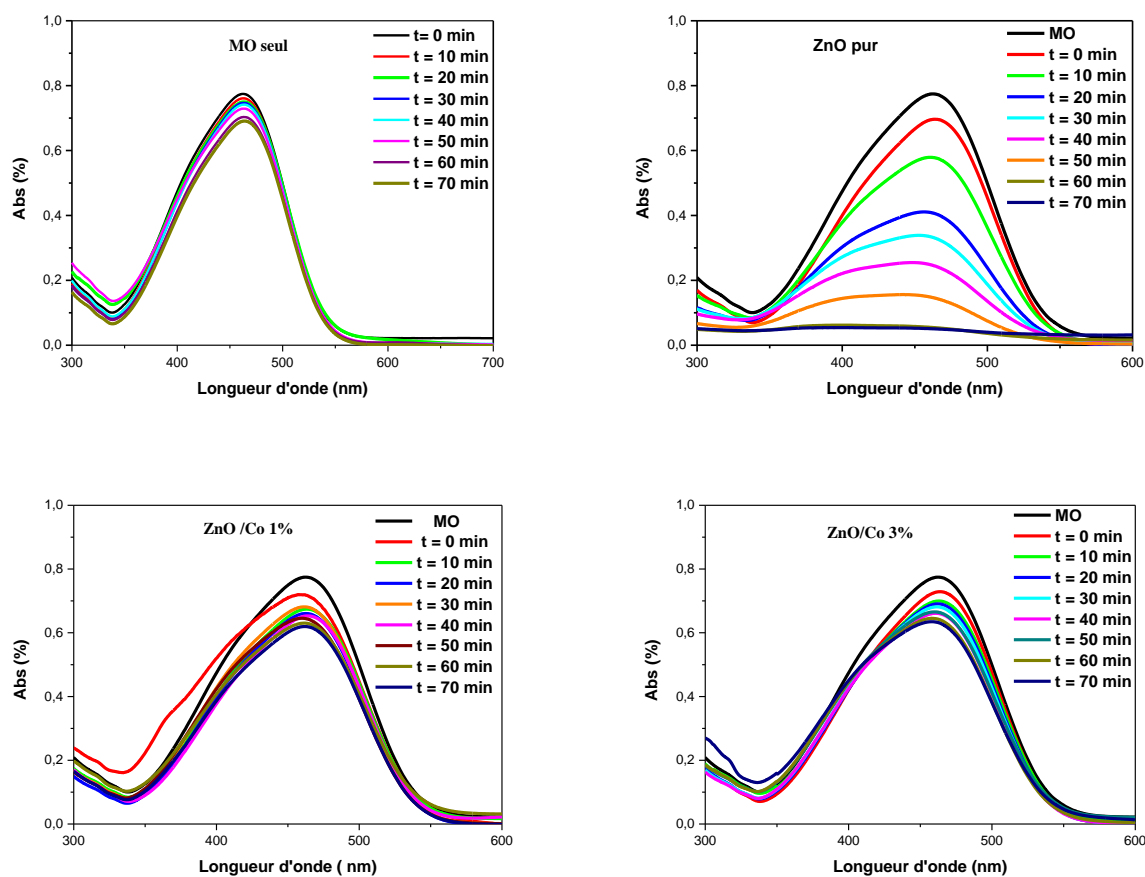


Figure III. 6: Evolution des spectres d’absorption UV-Vis de MO en fonction du temps d’irradiation par la lumière UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) en absence et en présence du photocatalyseur, 50 mg du catalyseur, 50 ml de MO et $[C_{MO}] = 10 \text{ mg/l}$.

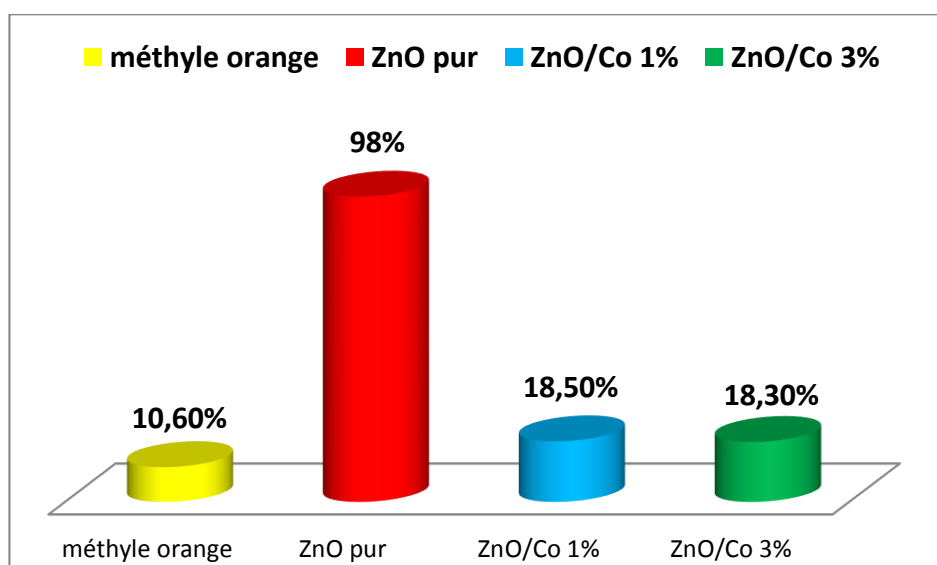


Figure III.7 : Le rendement de la photodégradation en absence d’un photocatalyseur et en présence de ZnO pur, ZnO/Co1% et ZnO/Co 3%.

III.2.1 Influence de dopage sur la photodégradation de MO

Dans le but d'étudier l'effet de dopage sur l'efficacité de décoloration du méthylorange, des tests photocatalytiques ont été réalisés en utilisant le ZnO pur et ZnO dopé (ZnO/Co1% et ZnO/Co3%). La figure III.8 montre la variation du rapport C/C_0 qui représente le taux de méthylorange non dégradé à un temps d'irradiation (t).

La dégradation de MO est faible en absence de catalyseur, le taux de dégradation est seulement 10 % après 70 min d'irradiation. En présence de ZnO pur le taux de dégradation atteint 98% pour le même temps d'irradiation. Une forte baisse d'efficacité pour le ZnO/Co 1% et ZnO/Co 3% a été constatée, uniquement 18,5 % et 18,3 % respectivement ont été dégradés après 70 min d'irradiation. La diminution de l'activité catalytique de ZnO indique que le cobalt joue le rôle de centre de recombinaison des porteurs de charges [34].

Des résultats similaires ont été rencontrés dans la littérature. Les études de Bouras et al[35] ont révélé que la dégradation photocatalytique du colorant Bleu 41 basique sous la lumière UV est favorable en présence de TiO_2 pur, qu'en présence de TiO_2 dopé par le fer (Fe). Une diminution continue du pourcentage de la dégradation du colorant de 80 à environ 1 lorsque la teneur du dopant augmente de 0 à 30 % en Fe est observée. La même tendance a été observée pour le Cr- TiO_2 et le Co- TiO_2 .

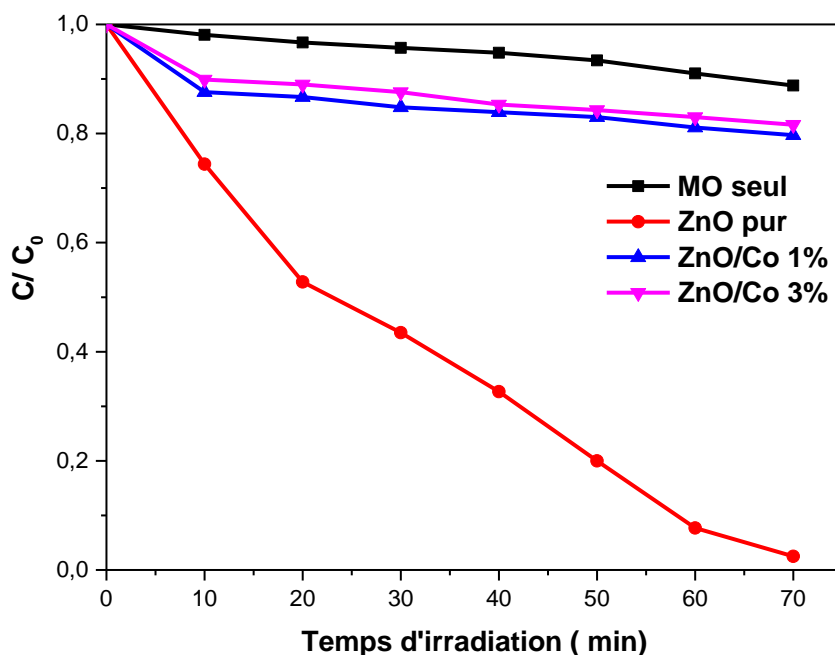


Figure III. 8 : Dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV ($\lambda = 365$ nm), en absence d'un photocatalyseur et en présence de ZnO pur, ZnO/Co1% et ZnO/Co 3%.

III.2.2 Cinétique de dégradation

En photocatalyse hétérogène, lorsqu'on utilise des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3}$ mol/l), comme le cas de notre étude ($C_0 = 10$ mg/l), la réaction est généralement du premier ordre. La concentration de MO est liée au temps (t) d'irradiation selon la relation: $\ln(C_0/C) = k_{app} t$.

La constante de vitesse K_{app} est calculée par le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (Figure. III.9). Le tableau III.1 reporte les constantes de vitesse obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants. Ces résultats montrent que le ZnO pur donne une vitesse de dégradation 20 fois plus élevée que méthyle orange seul avec une constante de vitesse $K_{app} = (0,0311 \text{ min}^{-1})$.

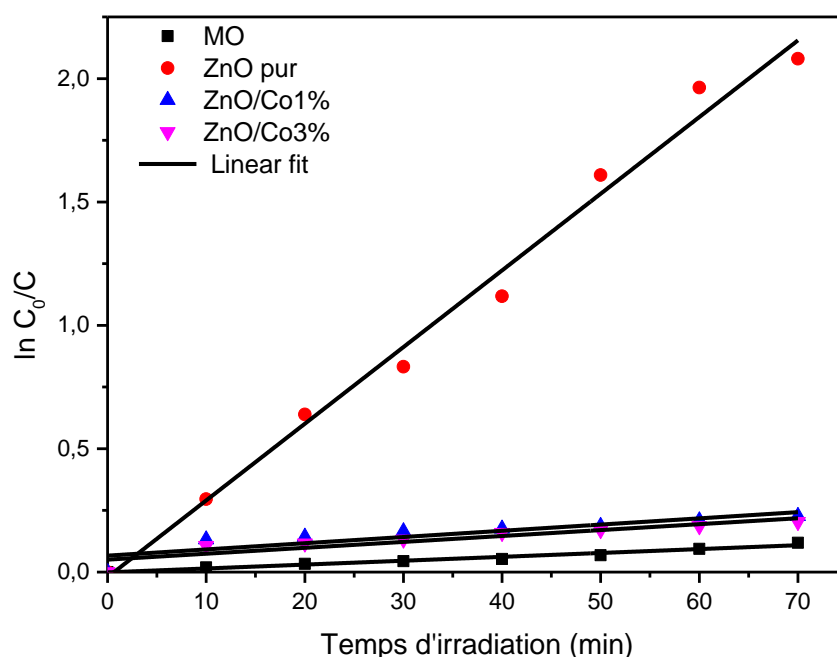


Figure III.9 : Cinétique de dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) en absence d'un photocatalyseur et en présence de: ZnO pur, ZnO/Co1% et ZnO/Co3%.

Tableau III.1 : Constantes de vitesse pour la dégradation de MO en absence et en présence du catalyseur

Photocatalyseurs	K_{app} (min^{-1})	R^2
MO sans catalyseur	0,0015	0.97
ZnO pur	0,0311	0.98
ZnO/Co 1%	0,0025	0.90
ZnO/Co 3%	0,0024	0.91

Conclusion générale

Dans cette étude nous avons étudiée l'effet de dopage par le cobalt (Co) sur les l'activité photocatalytique de ZnO. Des poudres de ZnO pur et ZnO dopé 1% et 3% de cobalt ont été synthétisées par la méthode micro-onde.

Les photocatalyseurs obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : La diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible.

La caractérisation structurale par DRX a montré que le ZnO pur se cristallise dans la structure hexagonale de type wurtzite, sans aucune autre phase secondaire et que l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe C, orienté suivant la direction (101).

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge (IR) confirme la formation de ZnO et l'interaction entre ZnO et le cobalt.

La caractérisation optique a montré une forte absorption de tous les échantillons dans le domaine de l'UV.

Les tests photocatalytique effectués sur le méthylorange sous rayonnement UV montrent que l'activité photocatalytique est plus importante en présence de ZnO pur qu'en présence de ZnO dopé par le cobalt.

L'étude de la cinétique de la réaction de la photodégradation de MO par ZnO pur et ZnO dopé indique qu'elle est de premier ordre.

En perspective, la méthode de dopage ex-situ (imprégnation) sera testée pour confirmer l'effet de dopage par le cobalt sur l'activité photocatalytique de ZnO.

Références bibliographiques

- [1] DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark), Toxicity and fate of azodyes, 2000.
- [2] MANAHAN. (1994). S.E. Environmental chemistry. Lewis publishing, 6^e édition, Atlanta, GA, USA.
- [3] WILLMOTT N.J, GUTHERIE.JT and NELSON.G (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. J. Soc. Dyers Colour., 114, 38-41.
- [4] Pagga U, Brown D (1986) the degradation of dyestuffs: Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere 15: 479-491.
- [5] Tsuda et al, Towards an interpretation of dynamic neural activity in terms of chaotic dynamical systems Hokkaido University Preprint Series in Mathematics (2000) Vol.493, pp1-73.
- [6] Culp et al, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leuco-malachite green, Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanism of Mutagenesis Vol.506-507 (2002), pp55-63
- [7] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36 (1997) 173-180
- [8] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol.36 (1997) 189-196.
- [9] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21 (1987) 375-377.
- [10] Taylor J.S., Jacobs E.P. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996.
- [11] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol.116 (2000) 352-358.
- [12] Mills A, Hunte S.L, An overview of semiconductor photocatalysis., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35
- [13] Linsebigler, al. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results 95.3 (1995) 735-758
- [14] Özgür Ü., Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho. and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices 98 (2005).
- [15] Morkoç H., Özgür Ü, Wiley-VCH, Weinheim, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices 1 (2009).

Références bibliographiques

- [16] Suh S, Mîinea, L. A.; Hoffman, D. M.; Zhang, Z.; Chu, W.-K./ Journal of Materials Science Letters, 20(2001) 115-118.
- [18] SASAKI .C. HE, T, SHIMIZU.Y, Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates, Journal of Applied Surface Science 254 (2008) 2196–2202.
- [19] SINGH.S. C., GOPAL.R, Synthesis of colloidal zinc oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media, Physica E, 40 (2008) 724–730.
- [20] BA-ABBAD.M .M, KADHUM .A. H, SOPIAN .K, The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique, Journal of Alloys and Compounds, 550 (2013) 63–70.
- [21] CHANDRASEKARAN.P, VIRUTHAGIRI.G, SRINIVASAN.N, The effect of various capping agents on the surface modifications of sol–gel synthesized ZnO nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 540 (2012) 89–93.
- [22] YANG.Y, CHEN.H, ZHAO.B, Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives, Journal of Crystal Growth, 263
- [23] ISMAIL.A.A, EL-MIDANY.A, EL-SHALL.H, Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique, Materials Letters, 59 (2005) 1924–1928.
- [24] BARUWATI.B, KUMAR.D.K, MANORAMA.S.V, Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH, Sensors and Actuators B: Chemical, 119 (2) (2006) 676–682
- [25] WANG.Y, ZHANG.C, B.I.S, Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor, Powder Technology, 202 (2010) 130–136.
- [26] YE.J, ZHOU.R, ZHENG.CH, Size-controllable synthesis of spherical ZnO nanoparticles: Size and concentration-dependent resonant light scattering, Microchemical Journal, 100 (2012) 61-65.
- [27] ARNAUD.G, Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique, à température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de

Références bibliographiques

leurs propriétés optiques ou magnétiques, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier (2007).

[28] LI.X, HUANG.Y, XU.L, Effect of powder size on the microstructure and dielectric properties of ZnO ceramics, *Materials Research Bulletin*, 68 (2015) 87–91.

[29] M. SELVAKUMAR, D.K. BHAT, A.M. AGGARWAL, Nano ZnO-activated carbon composite electrodes for supercapacitors, *Physica B*, 405 (2010) 2286–2289.

[30] ZHANG.X, PAN.J, ZHU.C, SHENG.Y, YAN.Z, WANG.Y, FENG.B, The visible light catalytic properties of carbon quantum dots/ZnO nanoflowers composites, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26 (2015) 2861-2866.

[31] ZHANG.L, CHENG.H, ZONG.R, ZHU.Y, Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2368-2374.

[32] KAPHLE.A, T.REED.A, APBLETT.A, HARI.P, Doping Efficiency in Cobalt-Doped ZnO Nanostructured Materials, *Journal of Nanomaterials* (2019), 13.

[33] H. YU, H. ZHANG, H. HUANG, ZnO/carbon quantum dots nanocomposites: one-step fabrication and superior photocatalytic ability for toxic gas degradation under visible light at room temperature, *New J. Chem*, 36 (2012) 1031–1035.

[34] VALLEJO.W, CANTILLO.A, SALAZAR.B , DIAZ-URIBE.C, RAMOS.W, ROMERO.E, MIKEL HURTADO, Comparative Study of ZnO Thin Films Doped with Transition Metals (Cu and Co) for Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation *Catalysts* 10 (2020), 528

[35] BOURAS.P, ELIAS, STATHATOS.S, LIANOS.P, Pure versus metal- ion- doped nanocrystalline titania for photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007), 51-59.

Résumé

Dans ce travail, le ZnO pur et ZnO dopé par le cobalt (ZnO/Co1% et ZnO/Co 3%) est obtenu par la synthèse microonde. Les photocatalyseurs obtenus sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). Les propriétés optiques de ZnO pur et ZnO dopé ont été examinées par la spectroscopie UV-Visible. L'activité photocatalytique des photocatalyseurs à été évaluée par la dégradation de méthylorange (MO) sous rayonnement UV. Le ZnO pur montre une activité photocatalytique très importante comparé à celle de ZnO/Co1% et ZnO/Co3%. Les résultats obtenus montrent qu'une dégradation de 98% de MO pendant 70 min d'irradiation sous la lumière UV.

Abstract

In this work, pure ZnO, and doped ZnO with cobalt (ZnO/Co1%, ZnO/Co3%) were synthesized by the microwave method. The obtained photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR). The optical properties of pure ZnO and doped ZnO were examined using UV-visible (UV-vis) spectrophotometer. The photocatalytic activity of the photocatalysts was evaluated by the degradation of methylorange (MO) under UV light irradiation. The pure ZnO exhibits higher photocatalytic activity compared to ZnO/Co1% and ZnO/Co 3%. It was found that a degradation of 98 % of MO was achieved within 70 min of UV light irradiation.