

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 MEZIANE SMAIL 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.

Mes sincères remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

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.

Je saisi cette occasion pour exprimer mes remerciements aux enseignants du département de chimie.

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

Merci à toutes et tous !

DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail à Mes parents
pour leur soutien moral et pour l'encouragement
qu'ils m'ont prodigué au cours de mon travail.*

À Mes frères et sœurs,

À toute ma grande famille,

À Mes amis et collègues.

Arzika

Abréviations

ZnO : Oxyde de Zinc.

MO : Méthyl orange

UV : Ultra-violet

UV-Vis : Ultra-violet visible

POA : Procédés d'oxydation avancée.

SC : Semi-conducteur.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

eV : Electron volt.

IR : Infrarouge.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

Liste des figures

Figure I.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Figure I.2 : Oxydes de zinc : (a) sous forme de poudre et (b) sous forme naturelle.

Figure I.3 : Structure cristalline de ZnO (Wurtzite).

Figure I.4 : Structure de bandes du ZnO.

Figure II.1 : Procédé de synthèse de ZnO par micro-ondes.

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

Figure II.3. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices.

Figure III.1 : Spectre DRX de ZnOAc préparé à 200 W et séché à 80°C.

Figure III.2 : Images MEB de ZnOAc préparé à 200 W et séché à 80°.

Figure III.3 : Spectres infrarouge de ZnOAc préparé à 200 W et séché à 80°C.

Figure III.4 : Spectres UV-Visible de ZnOAc préparé à différentes puissances et séché à 80°C.

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

Figure III.6 : Evolution des spectres d'absorption U.V-Visible de Méthyl Orange seul, sans lumière, en fonction du temps.

Figure III.7 : Evolution des spectres d'adsorption UV-Visible de MO en fonction du temps en présence de la lumière et ZnO Ac préparé à différentes puissance et séché à 80°C.

Figure III.8 : Dégradation du MO en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur ZnOAc préparé à différentes puissances.

Figure III.9 : Cinétique de dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation.

Figure III.10 : Dégradation de MO en présences de ZnO synthétisé avec des différents précurseurs.

Figure III.11 : Cinétique de dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation

Figure III.12 : Dégradation de MO en fonction de temps avec des masses différentes ZnONi200W.

Liste des Tableaux

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

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

Tableau III.1: Constantes de vitesse pour la dégradation de MO seul et en présence de catalyseur préparé à différentes puissance.

Tableau III.2 : Constantes de vitesse pour la dégradation de MO en absence du catalyseur et en présence de catalyseur préparé par différents précurseurs.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités

I.1 Pollution des eaux	4
I.1.2 Origine de la pollution :.....	4
I.1.2.1 Source domestique	4
I.1.2.2 Source industrielle.....	4
I.1.2.3 Source agricole	4
I.2 Procédés de traitement des eaux	5
I.2.1 Procédés Physico-chimiques	5
I.2.2 Les procédés d'oxydations avancée.....	5
I.2.2.1 l'ozonation (O ₃)	5
I.2.2.2 La Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃)	5
I.2.2.3 Le Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	5
I.2.2.4 La Photocatalyse	5
a/ Principe de la photocatalyse hétérogène	6
b/ Types de photocatalyseurs.....	7
I.3 Généralités sur l'oxyde de Zinc	7
I.3.1. Définition.....	7
I.3.2 Propriétés structurales	8
I.3.3 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc	9
I.3.3.4 Propriétés optiques.....	10

I.3.5 Propriétés électriques.....	10
I.3.6 Propriétés chimiques et catalytiques	11
I.4 Nanostructure de l'oxyde de Zinc.....	11
I.4. 1 Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO	11
1.4.2 Applications des nanostructures de ZnO	12

Chapitre II : procédé de synthèse et techniques de caractérisation

II.1 Méthode de synthèse.....	13
II. 2 Synthèse de ZnO	13
II.2.1. Le choix des réactifs.....	13
II.2.2 Mode opératoire.....	14
II.3 Application à la photocatalyse	15
a/ Préparation de la solution de méthylorange.....	15
b/ Test photocatalytique.....	16
c/ Calcul de % de dégradation.....	17
d/ Cinétique de dégradation.....	17
II.4 Techniques de caractérisation	18
II.4.1 La diffraction de rayons X (DRX)	18
II.4.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	19
II.4.3 Spectroscopie infrarouge.....	19
II.4.4. La spectrophotométrie UV-Visible.....	20

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation des poudres	22
III.1.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	22
III.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	23
III.1.3 Spectroscopie Infrarouge.....	23
III.1.4 Spectroscopie UV-Visible	24
III.2 Photodégradation du méthyl orange.....	26
III. 2.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation	26
a/ Effet de la puissance des micro-ondes.....	28
III.2.2 Cinétique de dégradation.....	29
b/ Effet du précurseur de Zinc.....	30
c/ Effet de la masse du catalyseur.....	32

Introduction Générale

Introduction générale

L'activité industrielle et économique et le mode de vie moderne sont responsables de l'amplification des problèmes de pollution environnementale. Les sources de cette pollution sont nombreuses en particulier les industries pétrolière et automobile, les rejets plastiques et informatiques, les métaux lourds, etc et leurs conséquences sont graves pour l'homme et son environnement : l'air atmosphérique et les eaux souterraines, des rivières, des fleuves et des mers se chargent de ces polluants. Il est donc impératif de trouver une technologie capable de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques. Pour ce faire, plusieurs techniques sont déjà utilisées comme l'adsorption, la condensation, la dégradation biologique et la photocatalyse

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

Plusieurs oxydes métalliques ont été étudiés tels que SnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 et ZnO [1-3]. Ce dernier suscite un engouement croissant depuis ces dernières années. L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur important et intéressant en raison de son activité photocatalytique, son faible coût, sa non toxicité, son abondance dans la croûte terrestre et sa facilité de préparation. Il est largement utilisé comme photocatalyseur pour l'élimination des contaminants organiques de l'eau et de l'air pollué [4-5].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à la synthèse d'oxyde de zinc par la méthode micro-ondes et son application pour la photodégradation du méthyl orange.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant en premier lieu, les différents procédés de traitement des eaux en particulier la photocatalyse et en second lieu les propriétés principales de ZnO , les différentes nanostructures de ZnO , leurs méthodes de synthèse et leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre décrit d'une part, la voie de synthèse et le mode opératoire suivis lors de la préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc, les tests de la photodégradation du méthyl orange (MO) par ZnO et d'autre part, les principes de base des différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, MEB, IR, et UV).

Introduction générale

Le troisième chapitre quant à lui, regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation.

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

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter des généralités sur la pollution des eaux, les différentes sources de pollution et les méthodes de dépollution. Ensuite nous aborderons le principe de la photocatalyse hétérogène.

A la fin, nous donnerons les propriétés générales de l'oxyde de zinc et nous présenterons ses potentielles applications. Les différentes méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO seront aussi brièvement présentées.

I.1 Pollution des eaux

La pollution des eaux est due à sa contamination par des corps étrangers tels que des microorganismes, des produits chimiques, des déchets industriels ou autres. Ces substances et ces corps étrangers dégradent la qualité de l'eau et la rendent impropre aux usages souhaités. La pollution des eaux se traduit par des effets très spécifiques dus aux particularités écologiques propres aux milieux aquatiques.

I.1.2 Origine de la pollution :

Suivant l'origine des substances polluantes, nous distinguons plusieurs sources de pollutions de l'eau.

I.1.2.1 Source domestique

La pollution domestique se caractérise par des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organiques, des sels minéraux (azote, phosphore) et des détergents.

I.1.2.2 Source industrielle

Les industries, en particulier chimique, métallurgique, et même électronique, constituent une cause essentielle de la pollution des eaux. Celle-ci prend place non seulement au niveau des usines mais aussi au niveau de l'utilisation des substances produites et au niveau des objets manufacturés, en fin du cycle du produit, avec les déchets. Elle peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses.

I.1.2.3 Source agricole

L'agriculture est devenue une cause importante de pollution des eaux par suite de l'usage systématique des engrais chimiques et pesticides. Certains de ces produits ont un effet

Cumulatif et retardé, ce qui ne facilite pas l'étude de ces phénomènes et lutte contre leurs effets.

I.2 Procédés de traitement des eaux

I.2.1 Procédés Physico-chimiques

Les procédés Physico-chimiques constituent essentiellement l'extraction membranaire, l'adsorption, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation.

Les procédés techniques classiques de traitement habituels sont pour la plupart non destructifs et onéreux. C'est pour cette raison qu'on fait appel au procédé d'oxydation avancée. Ces procédés sont employés pour transformer les composés non biodégradables en produits biodégradables ou à la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4 , etc

I.2.2 Les procédés d'oxydation avancée

I.2.2.1 l'ozonation (O_3)

La particularité de l'ozone, à se décomposer en radicaux hydroxyles, lui permet d'être un oxydant plus fort dans l'eau. L'ozone est un oxydant très sélectif comparé aux radicaux hydroxyles

I.2.2.2 La Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

Pour améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. Les radicaux hydroxyles sont formés à partir de la décomposition de H_2O_2 . Les radicaux HO_2^\bullet sont obtenus pour initier la décomposition O_3 et se propager avec H^+ pour la formation des radicaux HO^\bullet .

I.2.2.3 Le Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

La réaction Fenton consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (HO^\bullet , HO_2^\bullet , etc.). Ces radicaux possédant un pouvoir oxydant élevé sont très réactifs et oxydent une grande variété de substrats organiques notamment les alcools, les colorants, les phénols et les pesticides.

I.2.2.4 La Photocatalyse

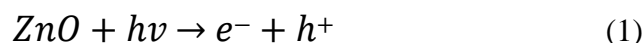
La photocatalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancée qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par

l'absorption des photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

La photocatalyse est souvent employée pour minéraliser totalement 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).

a) Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur la génération des électrons (e^-) dans la bande de conduction et de trou (h^+) dans la bande de valence de semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Cette étape initiale est représentée par la réaction suivante :

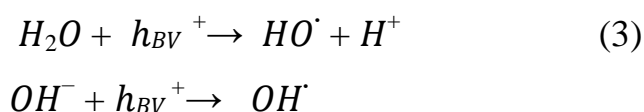


Les paires électron/trous (e^-/h^+) migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent des sites redox pour la destruction de polluant adsorbés.

Les électrons de la bande de conduction réduisent les molécules d'oxygène (O_2) présentes à la surface du catalyseur en radical anion super-oxyde $O_2^{\cdot -}$ selon la réaction suivante :



Les trous photo-générés oxydent les molécules d'eau et les ions OH^- adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire les radicaux hydroxyles OH^\cdot selon les réactions suivantes :



Les différents transferts de charge possibles pour un semi-conducteur tel que le ZnO sont résumés dans la figure(I.1).

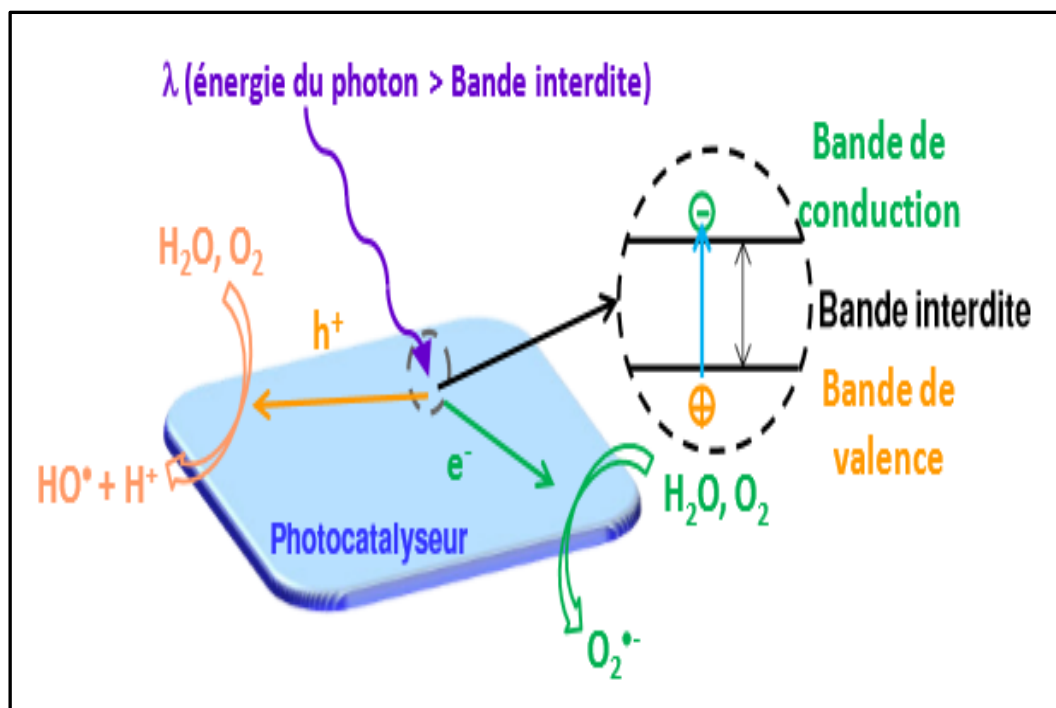


Figure I. 1 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

b) Types de photocatalyseurs

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

I.3 Généralités sur l'oxyde de Zinc

I.3.1. Définition

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

utilisée dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (les plastiques, les pneus, les céramiques, les verres, le ciment, la peinture...etc.).

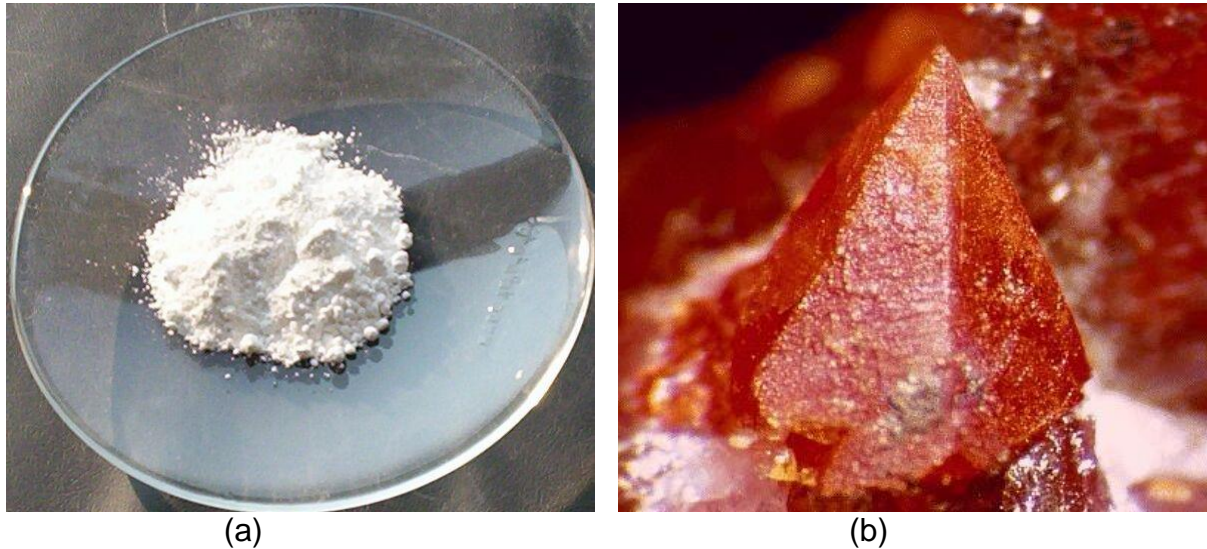


Figure I.2 : Oxydes de zinc : (a) sous forme de poudre et (b) sous forme naturelle.

I.3.2 Propriétés structurales

L'oxyde de Zinc cristallise dans trois formes cristallographiques différentes : La phase B4 (wurzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (rocksalt). La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante. Dans cette structure, les atomes sont arrangés selon un système hexagonal compact où chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. La structure hexagonale compacte du type würtzite est représentée sur la figure(I.3).

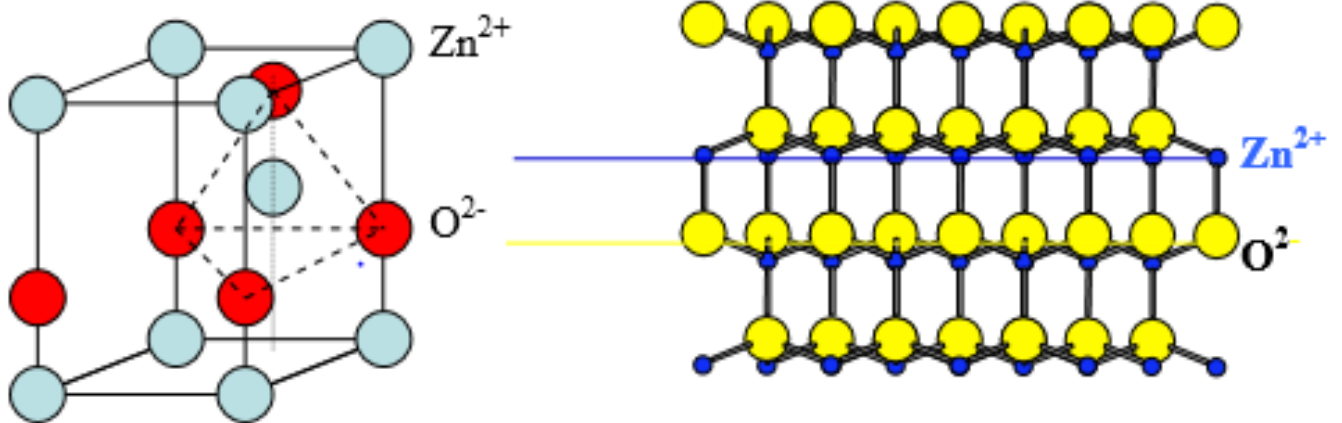


Figure I.3 : Structure cristalline de ZnO ((Wurtzite) [6]

I.3.3 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc

La structure électronique de ZnO est représentée sur la figure (I.4). On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. On remarque aussi que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe Γ , ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct. Le gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV.

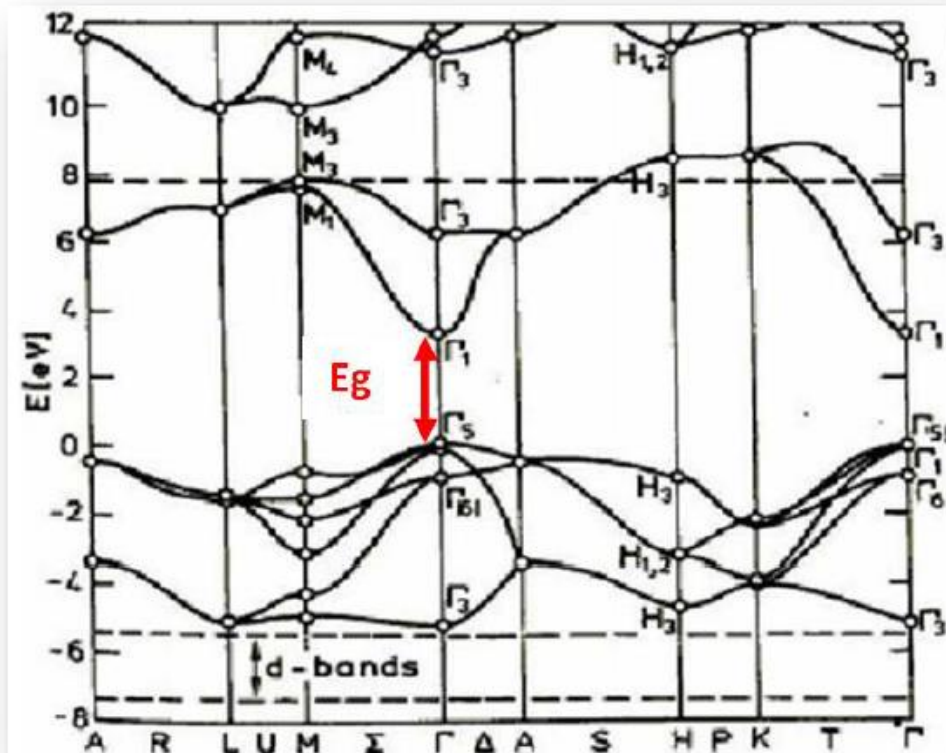


Figure I.4 : Structure de bandes du ZnO [7].

I.3.4 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Son indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20.

L'oxyde de zinc présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO (généralement 3,37eV), l'oxyde de zinc émet des photons. C'est ce qu'on appelle la photoluminescence.

I.3.5 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{II} B^{IV}, présente une conductivité électrique naturelle de type *n* due à la présence de défauts intrinsèques (zinc en position interstitielle (Zni), lacune d'oxygène (Vo), substitution d'anions O²⁻ par des hydroxydes OH⁻).

I.3.6 Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé comme capteur de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4)[8]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate [9], la réduction du bleu de méthylène [10], la synthèse du peroxyde d'hydrogène [11], ou encore l'oxydation des phénols [12].

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels).

I.4 Nanostructure de l'oxyde de Zinc

L'amélioration du rendement photocatalytique de ZnO peut être réalisée par une modification de la taille, de la morphologie et de la cristallinité du matériau, ou par le développement d'hétérostructure

Les nanostructures de type mono-dimensionnelles (nanoparticules) et bi-dimensionnelles (nanofils) sont particulièrement intéressantes car elles possèdent des surfaces spécifiques importantes et un grand rapport surface /volume.

Le préfixe nano signifie un milliardième (10^{-9} m). La nanotechnologie s'intéresse à la création ou à la manipulation de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique, normalement de moins de 100 nm.

L'échelle nanométrique n'est pas une simple miniaturisation du monde : c'est un bouleversement complet des lois de la physique que nous connaissons. A l'échelle de l'atome, les propriétés des matériaux (optiques, électriques, mécaniques, ect.) changent complètement.

I.4.1 Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO

Les nanostructures de l'oxyde de zinc sont généralement synthétisées selon deux méthodes : la voie dite physique qui concerne des synthèses sous vide telles que : la pulvérisation cathodique [13], la pyrolyse et l'ablation laser [14] et la voie dite chimique qui s'effectue généralement en milieu liquide. Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simples à mettre en œuvre, moins coûteuses et permettant généralement un bon contrôle morphologique. Parmi les méthodes chimiques adaptées pour la synthèse des nanostructures

de ZnO, on cite : la méthode sol-gel [15], la synthèse par décomposition thermique [16], la synthèse hydrothermale [17], la précipitation [18], et la synthèse par micro-onde [19].

1.4.2 Applications des nanostructures de ZnO

Les nanostructures d'oxyde de zinc ont connu un grand intérêt en raison de leurs applications en nanoscience et en nanotechnologie, en particulier, dans le domaine de la catalyse, la photocatalyse, les capteurs de gaz, l'électronique et la photovoltaïque (cellules solaires). Outre ces applications, ZnO a trouvé de larges applications en biologie et en pharmacie en raison de sa non-toxicité.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1 Méthode de synthèse

Les études sur la synthèse de ZnO par micro-onde se sont doublées, amplifiées, multipliées ces dernières années. Différentes nanostructures (nanoparticules, nanorodes, nanofleurs, nanofils, ect....) de ZnO sont obtenues par cette méthode [20-23].

La synthèse micro-onde est similaire à la synthèse thermique, mais l'apport de chaleur se fait par un chauffage micro-onde. Les micro-ondes permettent une meilleure homogénéité de la chaleur dans la solution et un chauffage direct des réactifs contrairement à une plaque chauffante dont la chaleur diffuse à travers la verrerie. La vitesse de croissance dans le cas d'une synthèse micro-onde est beaucoup plus rapide que dans le cas d'une synthèse hydrothermale classique.

Les micro-ondes sont guidées et focalisées sur l'échantillon, qui peut alors être simplement placé dans un réacteur classique équipé d'une agitation et travaillant à la pression désirée. Cette méthode nous permet de produire des nanostructures en utilisant des produits non toxiques, biodégradables et non coûteux.

II. 2 Synthèse de ZnO

II.2.1. Le choix des réactifs

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
Acétate de zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$	219.50 g/mol	solide
Nitrate de zinc hexahydraté	$Zn(NO_3)_2, 6 H_2O$	297.48 g/mol	solide
Chlorure de zinc	$Zn Cl_2$	136.28 g/mol	solide
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/mol	solide

II.2.2 Mode opératoire

On mélange un volume de 200 ml d'une solution d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 et sous agitation. Le mélange est agité pendant 30 min et le pH est fixé à 11. On verse en suite le mélange dans un cristalliseur de 500 ml puis on chauffe par micro-onde pendant 4 min. A la fin de la synthèse, un précipité blanc est obtenu. La récupération de ce dernier est effectuée par centrifugation suivie d'un rinçage à l'eau distillée. Le précipité obtenu est ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h. Pour étudier l'effet de la puissance des micro-ondes, trois puissances ont été testées, 200, 400 et 600 W. le procédé de synthèse est résumé sur la figure II.1

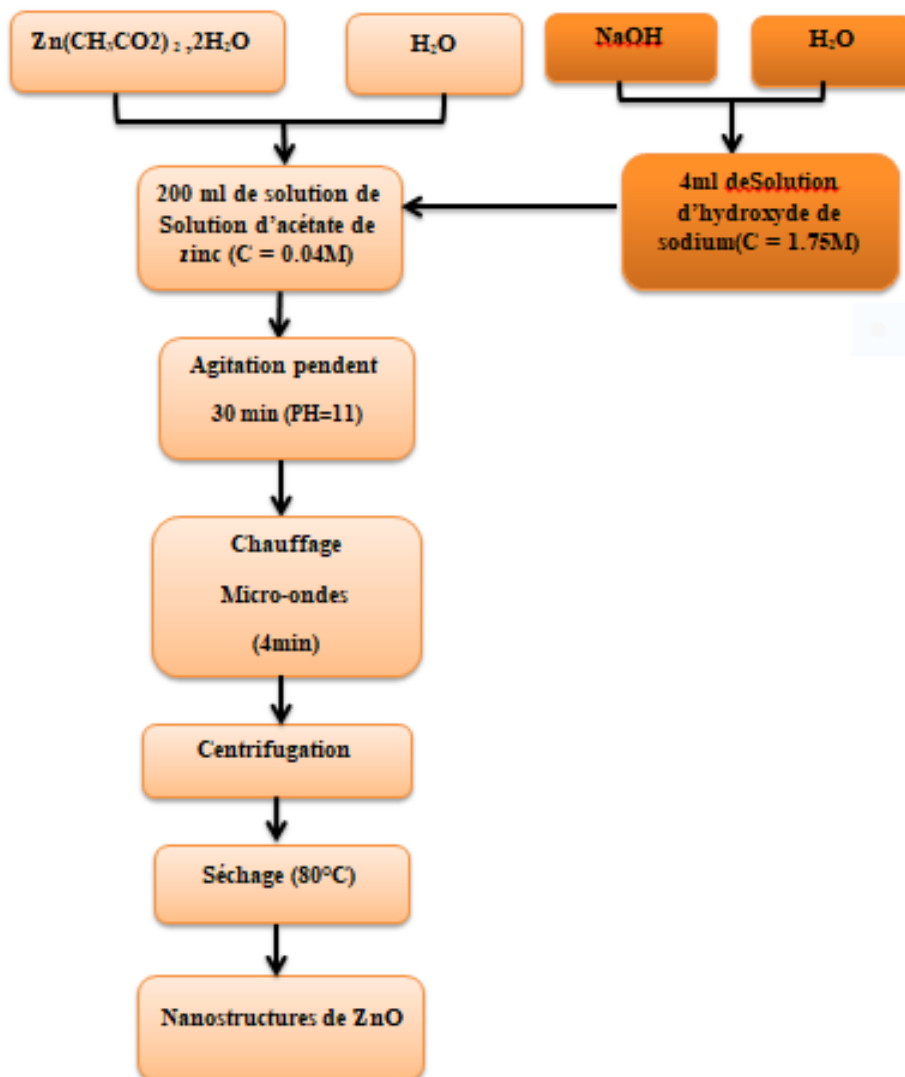



Figure II.1 : Procédé de synthèse de ZnO par micro-ondes

II.3 Application a la photocatalyse

Le colorant considéré dans cette étude est le méthyle orange (MO), il appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthine de formule chimique $C_{14}H_{14}NaO_3S$. Le tableau (II.2) résume 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 méthyle orange jusqu'à la décomposition, dégage des vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde et 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.

a) Préparation de la solution de méthylorange

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 MO diluée est représenté par figure II.2.

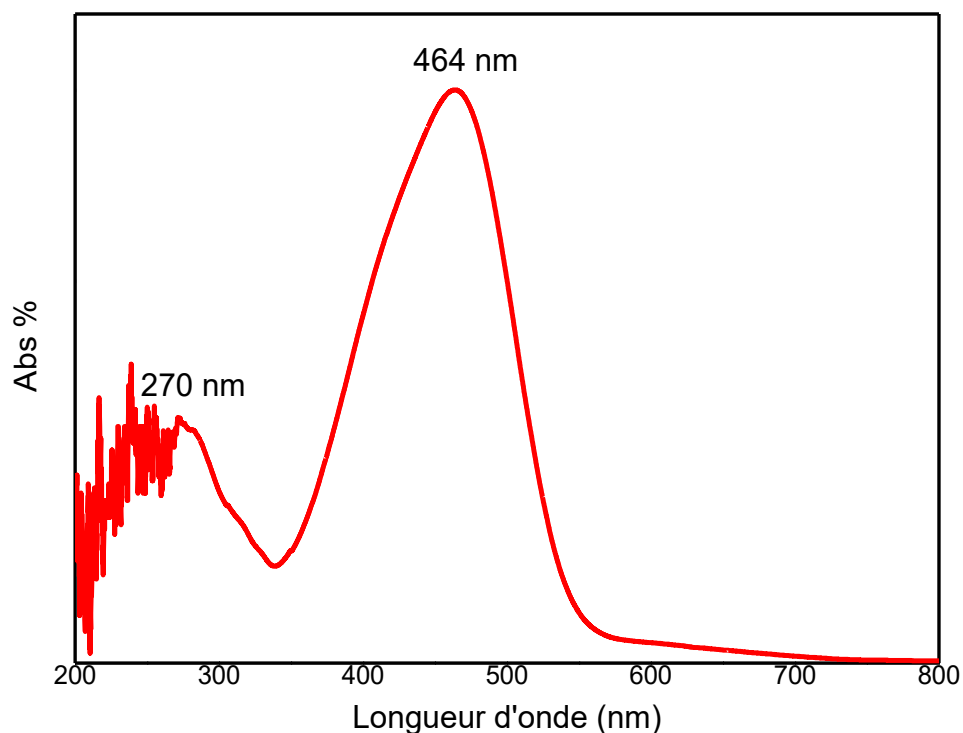


Figure II.2 : Spectre UV-Visible d'une solution diluée de méthyl orange

b) Test photocatalytique

Expérimentalement, une masse de 50 mg de catalyseur est dispersée dans 100 ml d'une solution de méthyl orange d'une concentration initiale de 10 mg/l. Avant l'irradiation, la suspension est agitée pendant 30 min pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption entre le MO et le catalyseur. Ensuite la suspension est irradiée sous agitation avec une lampe UV d'une puissance de 125 W placée à une distance de 17 cm de hauteur. Environ 2 ml de la suspension sont prélevés et centrifugés pour séparer le photocatalyseur. Le surnageant est ensuite analysé par la spectrophotométrie UV-visible. Cette analyse nous permet de suivre la diminution de l'intensité du pic d'absorption de méthylorange ($\lambda = 465$ nm) en fonction du temps d'irradiation.

c) Calcul de % de dégradation

L'évolution de l'efficacité de dégradation est réalisée par la détermination du taux de dégradation, noté R (%), qui est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

d) Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation de méthyle orange est déterminée à partir des valeurs d'absorbance trouvées. La détermination de la constante de vitesse "k" permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse.

- Cinétique de premier ordre

$$V = -\frac{d[c]}{[dt]} = k_{app}[c]^1$$

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

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

[c] : Concentration du méthyl orange (mg L^{-1}) ;

t : Temps de réaction (min).

L'intégration de cette équation (avec $C = C_0$ à $t = 0$) conduit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot T$$

- Cinétique de deuxième ordre

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

$$V = \frac{d[C]}{[dt]} = k_{App}[c]^2$$

L'intégration de cette équation (avec $c = c_0$ à $t = 0$) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{app} t$$

$$\frac{1}{c} = k_{app} t + \frac{1}{c}$$

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 La diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction de rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F.

Le principe de cette technique repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié figure (II.3). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d(hkl) \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériaux étudiés.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

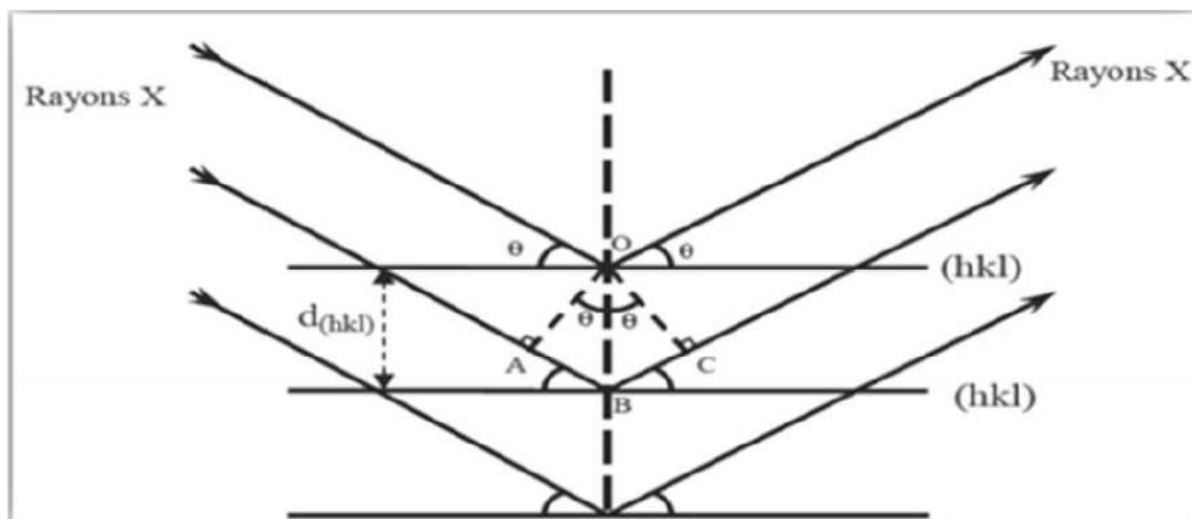


Figure II.3. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices

II.4.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des nanoparticules. Cette technique est non-destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

II.4.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est l'une des méthodes utilisées pour déterminer la structure des molécules organiques ou inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Elle permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en

particulier de sa symétrie. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

II.4.4. La spectrophotométrie UV-Visible

La méthode spectroscopique UV-visible est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV très proche IR. L'absorption des rayonnements par un atome ou plus généralement une molécule dans cette gamme de longueur d'onde provoque le passage d'un électron de niveau fondamental à un niveau excité.

La spectrophotométrie, est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique, pour des longueurs d'onde (λ) données, d'une substance chimique généralement en solution, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. La valeur de l'absorbance, notée A est définie par :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_s} \right)$$

Avec I_0 = intensité lumineuse du faisceau à l'entrée de la cuve et I_s son intensité à la sortie de la cuve.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. La première partie est consacrée à la caractérisation optique et structurale des échantillons synthétisés et la deuxième partie sera consacrée à l'étude de dégradation du méthyle orange par les poudres d'oxyde de zinc synthétisées.

III.1 Caractérisation des poudres

III.1.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées pour identifier et quantifier les phases cristallines présentes dans les poudres obtenues. Le diffractogramme a été obtenu dans un domaine angulaire de 10-90°.

Le diffractogramme (DRX) des nanoparticules de ZnOAc est porté sur la figure(III.1). 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 (JCPD 36 1451) . L'orientation cristallographique préférée est suivant le plan cristallin (101).

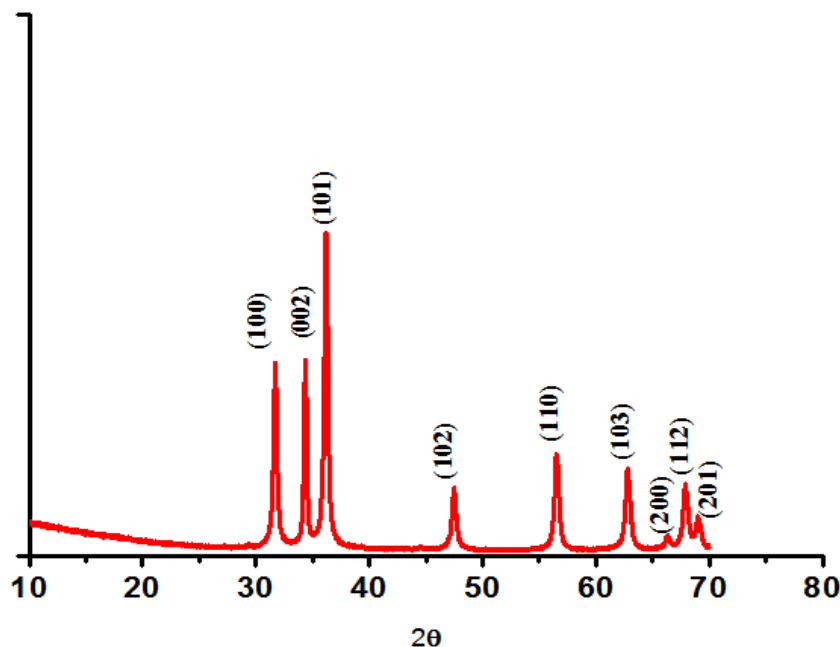


Figure III.1 : Spectre DRX de ZnOAc préparé à 200 W et séché à 80°C.

III.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans la figure (III.2) sont illustrées les micrographies MEB de ZnOAc séché à 80°C. Les images montrent que l'échantillon présente une structure de forme de nano-fils.

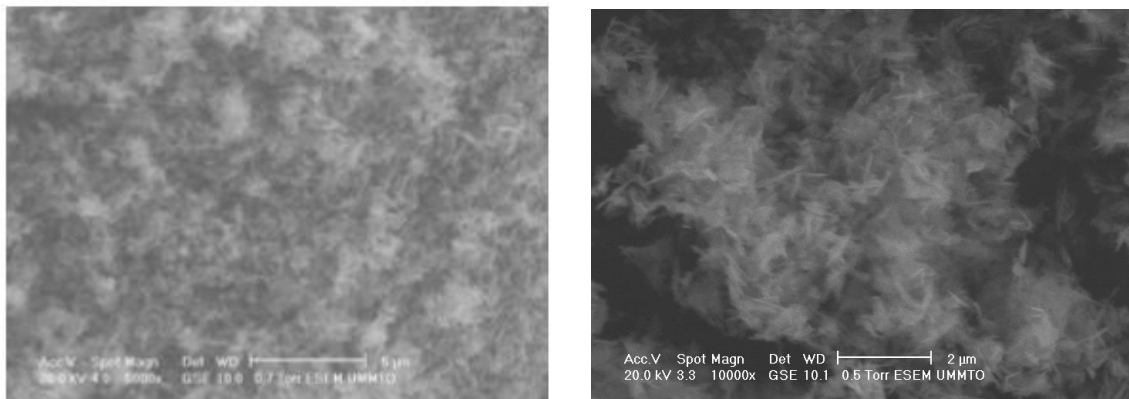


Figure III.2 : Images MEB de ZnOAc préparé à 200 W et séché à 80°C

III.1.3 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans l'intervalle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . La figure (III.3) représente le spectre IR en mode de transmission de ZnO Ac. On observe un pic à 428 cm^{-1} qui caractérise la bande de vibration de Zn-O et une large bande à 3450 cm^{-1} attribuée à la bande de vibration de groupement OH^- des molécules d'eau adsorbées à la surface de ZnO [24,25]. La présence des bandes à 1400 et 1630 cm^{-1} est probablement due à la présence des groupements d'acétates résiduels dans le matériau.

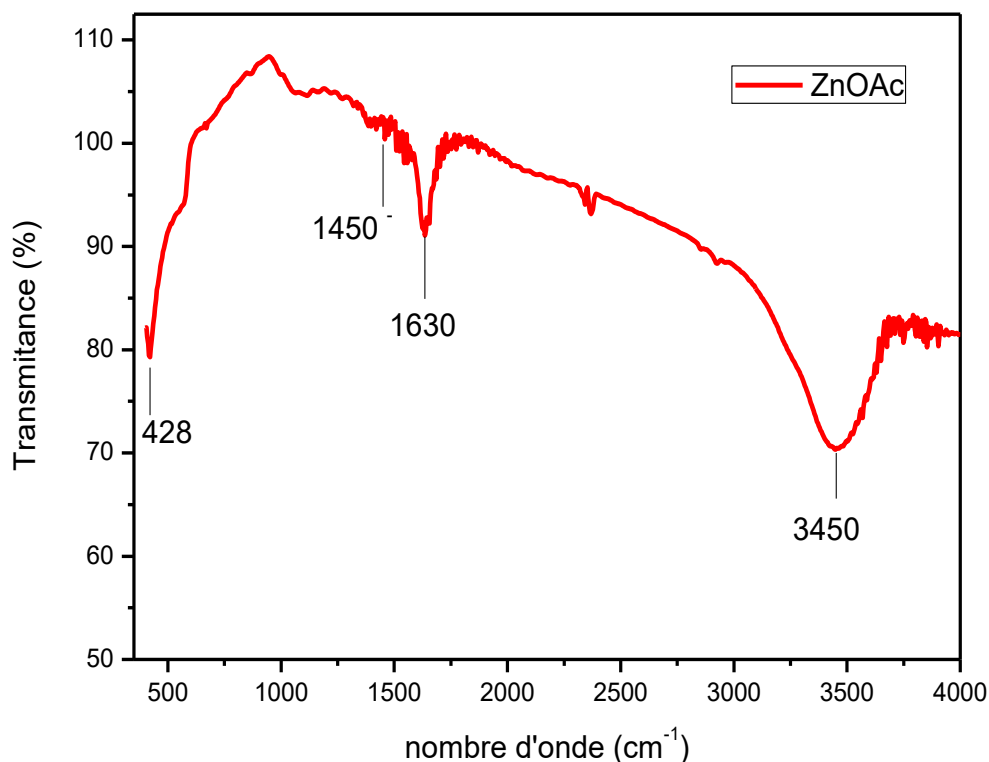


Figure III.3 : Spectres infrarouge de ZnOAc préparé à 200 W et séché à 80°C

III.1.4 Spectroscopie UV-Visible

On a représenté sur la figure (III.4), les différents spectres UV-Visible obtenus dans une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 800 nm.

Dans le spectre UV-Vis de ZnOAc préparés à différentes puissance, une absorption est observée à 370 nm. Cette absorption est une caractéristique fondamentale de cet oxyde qui correspond à l'énergie du gap de ZnO dans le cas des transitions électroniques de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

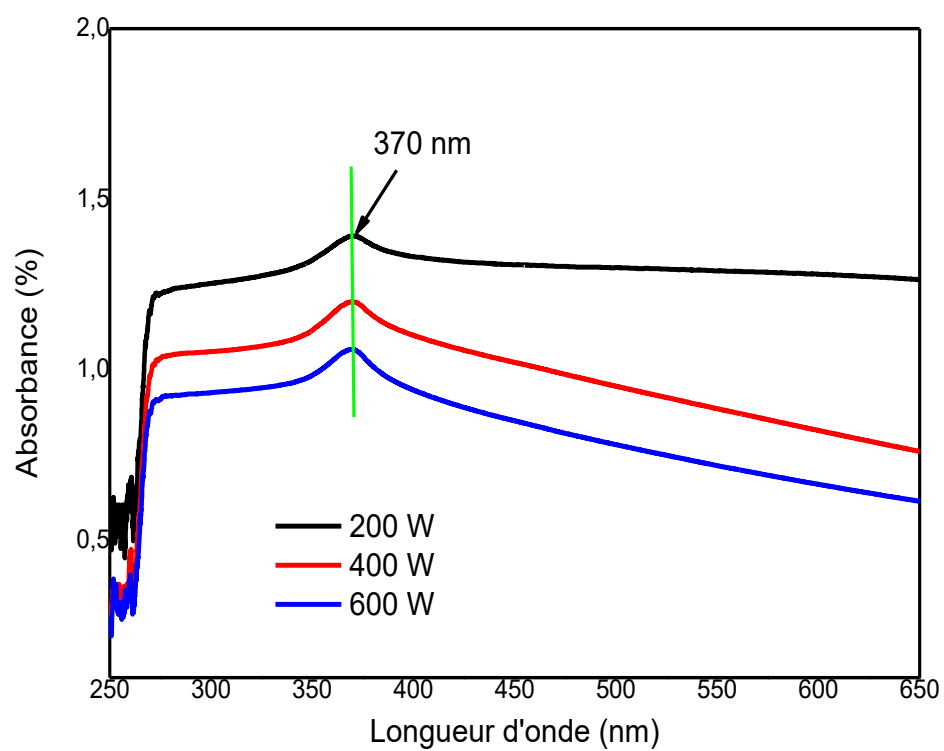


Figure III.4 : Spectres UV-Visible de ZnOAc préparé à différentes puissances et séché à 80°C

III.2 Photodégradation du méthyl orange

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

La figure (III.5) montre que le méthyl orange devient incolore après 110 min d'irradiation. La disparition de la couleur indique sa dégradation.

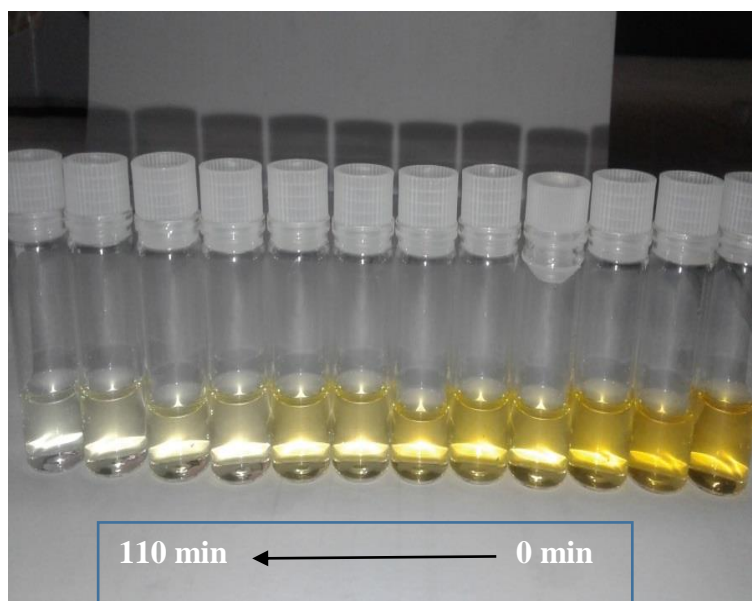


Figure III.5 : Changement de couleur de méthylorange en fonction du temps d'irradiation

III. 2.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de méthyl orange en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en absence de catalyseur est représentée sur la figure (III.6). On remarque que l'intensité du pic d'absorption caractéristique MO (464 nm) diminue légèrement avec le temps d'irradiation, ce qui indique que la lumière UV seule ne dégrade pas cette molécule.

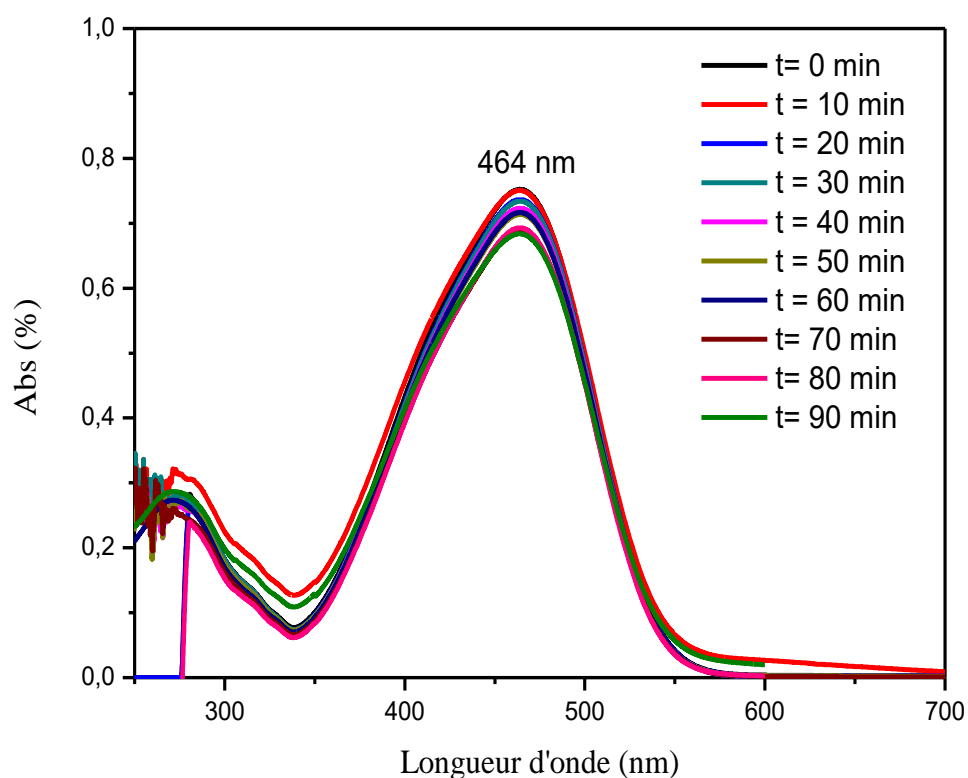


Figure III. 6 : Evolution des spectres d'absorption U.V-Visible de Méthyl Orange seul, sans lumière, en fonction du temps.

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis du méthyl orange en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence du catalyseur ZnOAc est représentée sur la figure (III.7). On remarque que l'intensité de pic à 465 caractérisant le MO diminue graduellement avec le temps d'irradiation.

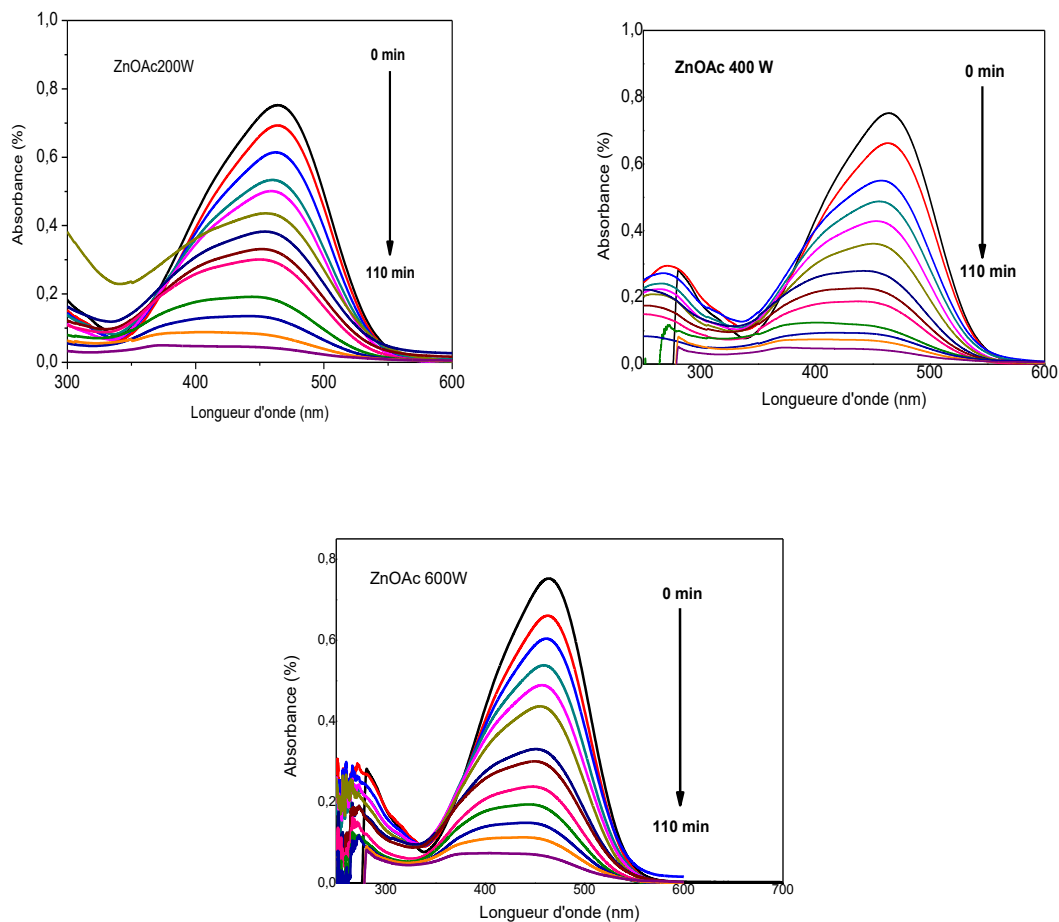


Figure III. 7 : Evolution des spectres d'adsorption UV-Visible de MO en fonction du temps en présence de la lumière et ZnO Ac préparé à différentes puissance et séché à 80°C.

a) Effet de la puissance des micro-ondes

La figure (III.8) montre la variation du rapport C/C_0 qui représente le taux de la MO non dégradée à un temps t sous irradiation UV (C_0 représente la concentration initial et C la concentration après irradiation). La dégradation de MO est faible en absence de catalyseur. On remarque que le taux de dégradation de MO seul est seulement 15% après 110 min d'irradiation par la lumière UV. En utilisant ZnOAc préparé à 200 W le taux de dégradation est de 95%. Le ZnOAc préparé à 400 W a le meme de dégradation que ZnOAc préparé à 200W. Le taux de dégradation diminue pour la puissance 600 W (88 %). Ces résultats indiquent que la puissance n'a pas un effet significatif sur le taux de dégradation. Dans la suite de notre travail, la puissance des micro-ondes choisie est 200W.

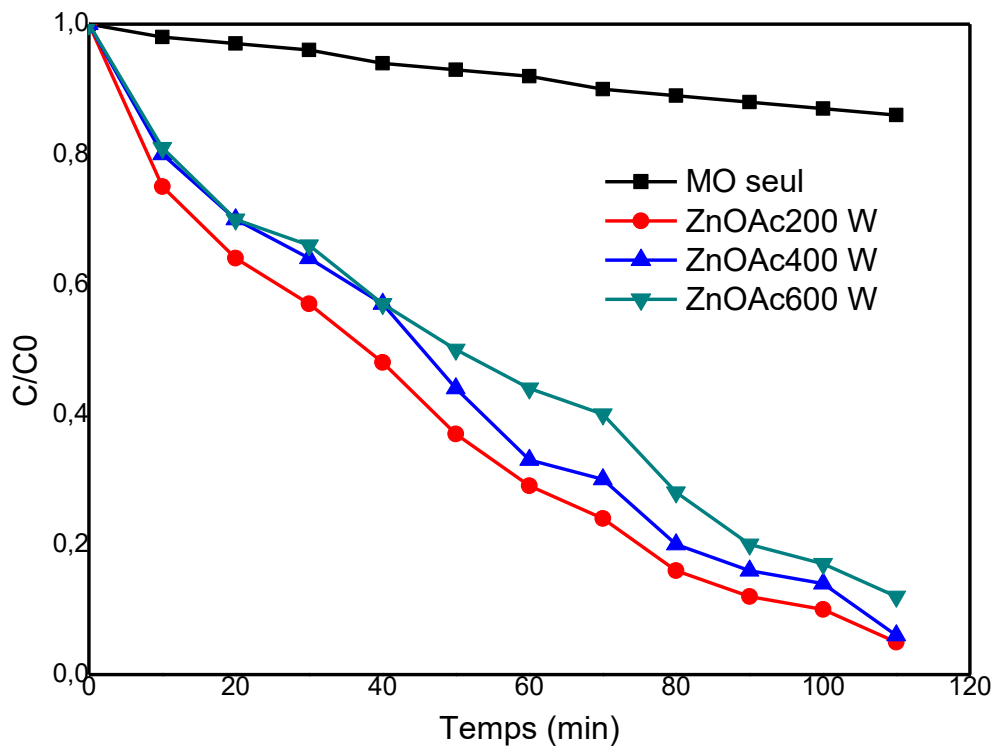


Figure III.8 : Dégradation du MO en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur ZnOAc préparé à différentes puissances.

III.2.2 Cinétique de dégradation

En photocatalyse hétérogène 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) rapporte les constantes de vitesse obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants. Ces résultats montrent que ZnOAc200W donne la meilleure vitesse de dégradation avec une constante de vitesse $K_{app} = (0,02 \text{ min}^{-1})$.

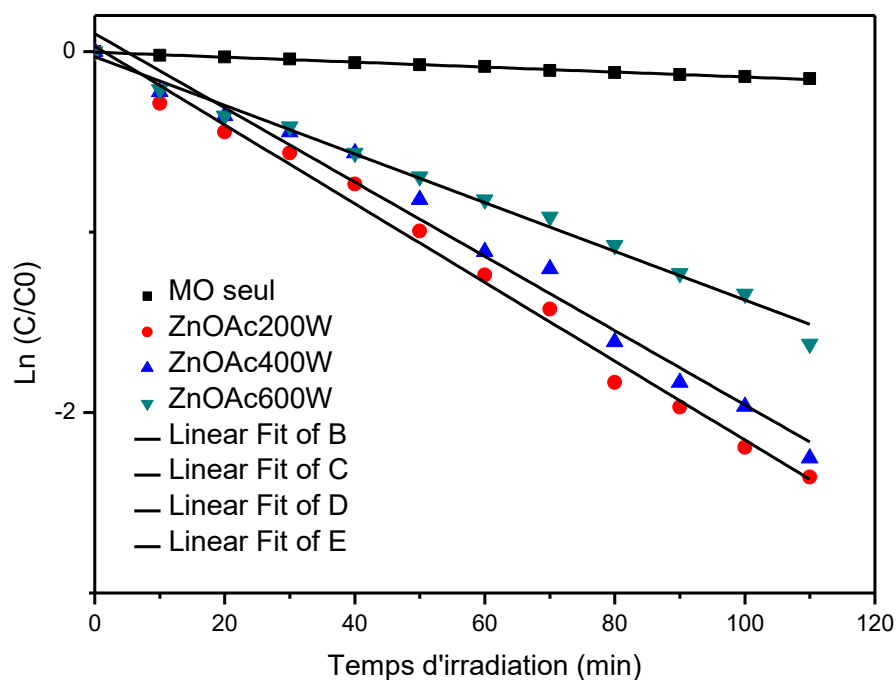


Figure III.9 : Cinétique de dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation

Tableau III.1: Constantes de vitesse pour la dégradation de MO seul et en présence de catalyseur préparé à différentes puissance

Photocatalyseur	K (min ⁻¹)	R ²
MO seul	0.014	0.995
ZnOAc200 W	0.02	0.0991
ZnOAc400 W	0.02	0.0981
ZnOAc600 W	0.013	0.0989

b) Effet du précurseur de Zinc

Pour étudier l'effet du précurseur sur les propriétés photocatalytiques de ZnO, des poudres de ZnO ont été préparées en utilisant, les acétates, les nitrates et les chlorures de zinc comme précurseur de zinc.

La figure (III.10) montre la variation du rapport C/C_0 en présence de ZnO synthétisé avec différents précurseurs. Pour les chlorures et les acétates le taux de dégradation est de 96% respectivement après 100 et 110 min. pour les nitrates le taux de dégradation atteint ces 96% après 90 min seulement. Ces résultats indiquent que le ZnO synthétisé avec des nitrates a le meilleur effet sur la dégradation de MO. La différence d'activité photo-catalytique est peut être due à la différence de la taille et la morphologie des nanostructures obtenues.

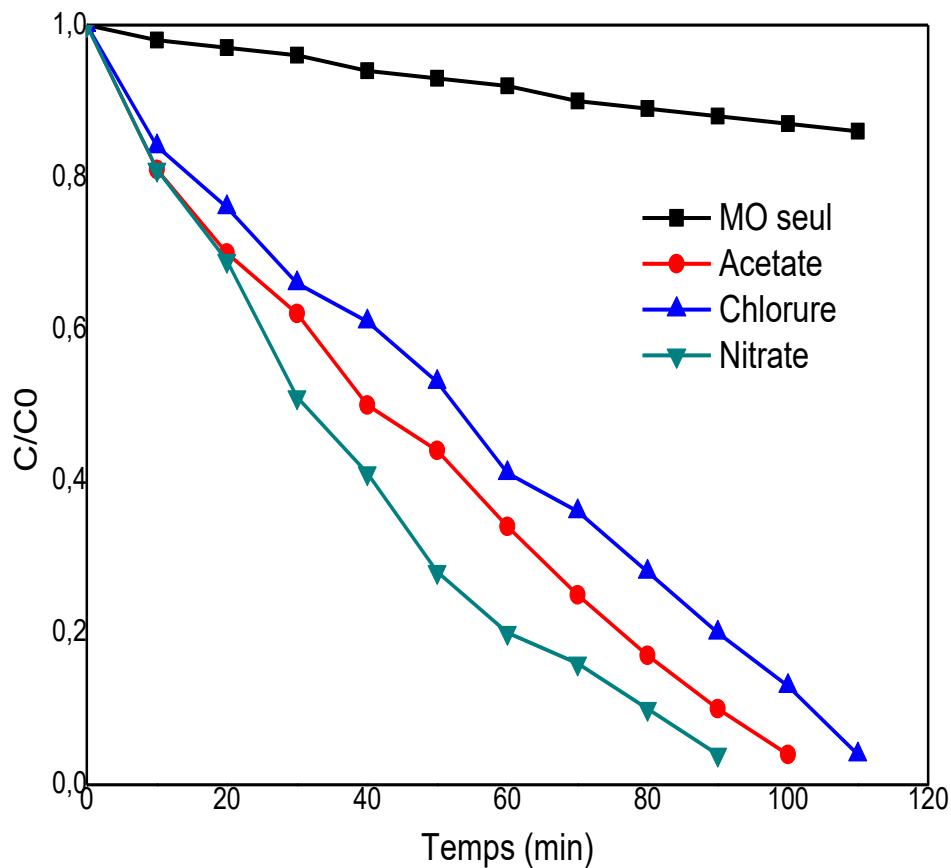


Figure III.10 : Dégradation de MO en présence de ZnO synthétisé avec des différents précurseurs.

La constante de vitesse K_{app} est calculée par le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps Figure (III.10). Le tableau (III.2) rapporte les constantes de vitesse obtenues et les valeurs des

coefficients de corrélation correspondants. Ces résultats montrent que ZnOCl donne la meilleure vitesse de dégradation avec une constante de vitesse $K_{app} = (0,014 \text{ min}^{-1})$.

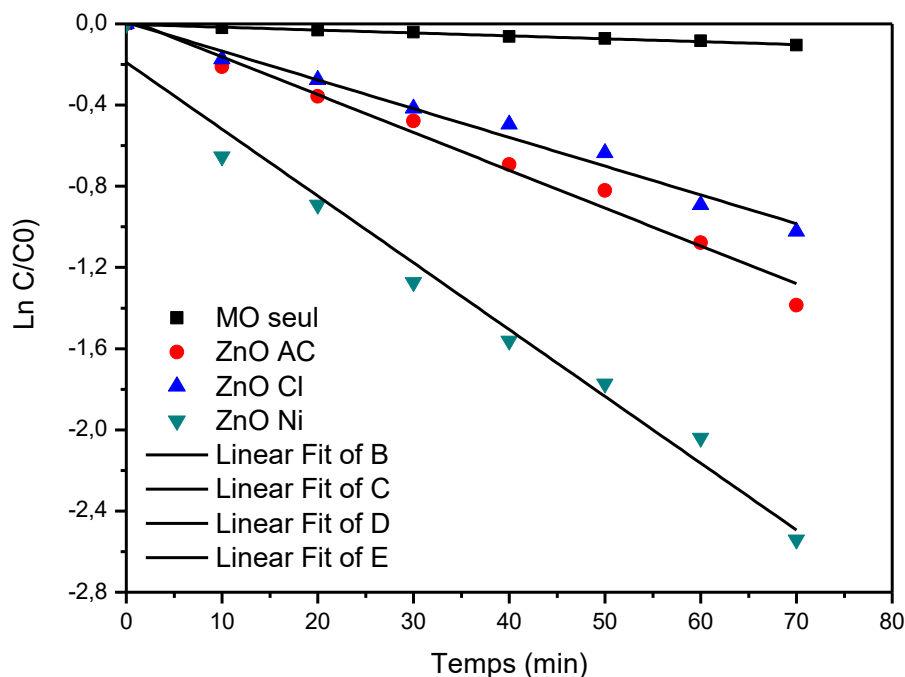


Figure III.11 : Cinétique de dégradation de MO en fonction du temps d'irradiation

Tableau III.2 : Constantes de vitesse pour la dégradation de MO en absence du catalyseur et en présence de catalyseur préparé par différents précurseur

Photocatalyseur	K (min^{-1})	R^2
MO seul	0.0014	0.99
ZnOAc	0.019	0.97
ZnOCl	0.014	0.98
ZnONi	0.033	0.97

c) Effet de la masse du catalyseur

Le rapport C/C_0 en fonction de temps représenté sur la figure (III.12) montre que le temps de dégradation diminue en fonction de la masse de ZnO. Le pourcentage de dégradation de MO est de 95% pour une masse de 0.02 g et 0.05 g après 110 min et 90 min

respectivement. Pour les masses (0.08 et 1 g) de ZnO le taux de dégradation est de 95% après seulement 70 min. Ces résultats montrent que le taux de dégradation augmente en fonction de la masse du catalyseur pour atteindre une valeur maximale à 0.08g.

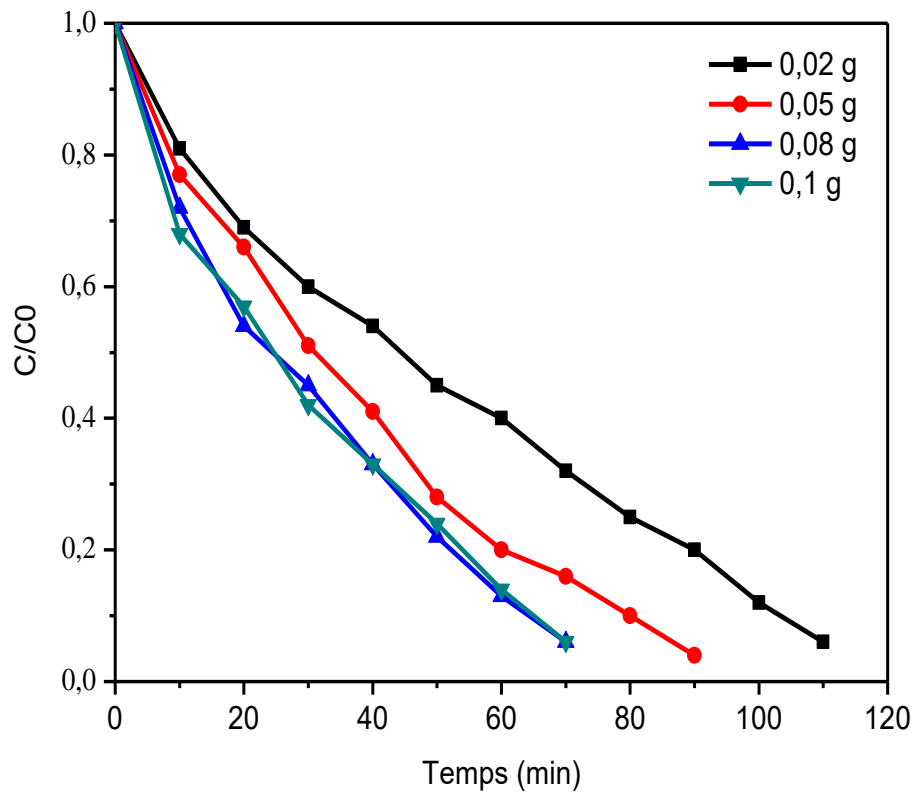


Figure III.12 : Dégradation de MO en fonction de temps avec des masses différentes ZnONi200W

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif mené dans ce travail est la synthèse des nanostructures de ZnO par micro-onde, la caractérisation structurale et l'étude des propriétés optiques des poudres de ZnO. Par la suite nous avons testé les nanostructures de ZnO pour la dégradation photocatalytique de méthyl orange sous rayonnement UV.

La caractérisation des poudres synthétisées de point de vue structurale a été effectuée par la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La caractérisation optique a été réalisée par l'analyse UV-visible en mesurant l'absorbance des échantillons à température ambiante.

La caractérisation structurale par DRX a montré que le ZnO 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).

L'étude par la microscopie électronique à balayage a révélé la formation de nanostructures sous forme de nanofils distribuées uniformément avec la présence de certains agglomérats.

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé la formation de ZnO.

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

Le test photocatalytique montre que, le méthyl orange est dégradé par les nanostructures de ZnO obtenues.

Les résultats de l'étude photocatalytique sous la lumière UV ont indiqué que les nanostructures de ZnO obtenues montrent une activité photo catalytique pour la dégradation de méthyl orange avec un taux de dégradation de 95%. L'activité photocatalytique n'est pas influencée par la puissance des micro-ondes mais elle est influencée par le précurseur de Zinc utilisé et la masse du catalyseur. L'étude de la cinétique de la réaction de la photodégradation de MO par les nanostructures de Zinc indique qu'elle est de premier ordre.

Références bibliographiques

- [1] H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang and S.-T. Lee, *Dalton Trans*, 40 (2011) 10822–10825.
- [2] B.Y. Yu and S-Y. Kwak, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 8345–8353.
- [3] H. Li, R. Liu, Y. Liu, H. Huang, H. Yu, H. Ming, S. Lian, S.-T. Lee and Z. Kang, *J. Mater.Chem*, 22 (2012) 17470–17475.
- [4] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, *A Review Materials*, 7 (2014) 2833–2881.
- [5] A.B. Djuricic, X. Chen, Y.H. Leung and A.M.C. Ng, *J. Mater.Chem*, 22 (2012) 6526–6535.
- [6] H. Morkoç and U. Ozgur, *Wiley-VCH, Weinheim* (2009).
- [7] D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, *Physical Review B*, 52 (1995) 14316.
- [8] T. Yaw -Tionga, C. Fu-Deea, A-A.Hamzah, B. Yeop-Majlis and S-Abdul.Rahman, *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 1322–1332.
- [9] A-.P. Mansura, H-S. Mansura, F- P. Ramanerya, L-C Oliveir and P. Souza, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159 (2014) 269–279.
- [10] G. Pozan and A. Kambur, *Chemosphere*, 105 (2014) 152–159.
- [11] Ko SH, I.Park ,H.Pan, N.Misra, MS.Rogers, CP. Grigoropoulos and al., *ApplPhysLett*, (2008)154102.
- [12] X. Chen , A. M.C. Ng , A. B. Djurišić, W. K. Chan , P.W.K. Fong , H.F. Lui , C. Surya , C.C.W. Cheng and W.M. Kwok, *Thin Solid Films*, 527 (2013) 303–307.
- [13] R.I. Badran, A. Umarr, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2010) 375–379.
- [14] P. Hazra and S. Jit, *Journal of Semiconductors*, 35(2014) 1- 4.
- [15] M.Caglar, S; Ilican, Y;Caglar and F; Yakuphanoglu, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 3177–3182
- [16] A. GLARIA, *Thèse de Doctorat, Toulouse* (2007).
- [17] J.Rodríguez-Moreno, E. Navarrete-Astorga, R. Romero, F. Martín, R. Schrebler, J. R. Ramos-Barrado and E-A.Dalchiele, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 235–240.

Références bibliographiques

- [18] L. Fan, H. Song, Te. Li, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, Y. Lei, X. Bai, T. Wang, Z. Zheng and X. Kong, *Journal of Luminescence*, 122–123 (2007) 819–821.
- [19] R. Al-Gaashania, S.Radiman, A.R.Daud, N.Tabet, Y.Al-Douri, *Ceramics International* 39 (2013) 2283–2292.
- [20] B. L. Hayes, CEM publisher, (2002) 295 pages.
- [21]R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, and J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 279–282.
- [22] R. Giguere, T. Bray, S. Duncan, and G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, 27(1986) 4945–4948.
- [23]S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, 26 (1997) 7233–238.
- [24] X. Zhang, J. Pan, C. Zhu, Y. Sheng, Z. Yan, Y. Wang and B. Feng, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 26 (2015) 2861–2866
- [25] L. Zhang, H. Cheng, R. Zong and Y. Zhu, *J. Phys. Chem, C* 113 (2009) 2368–2374.

Résumé

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés de traitement des eaux le plus efficace, il permet la minéralisation complète des polluants. Les semi-conducteur comme le TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , etc sont utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques.

Dans ce travail, des nanostructures de ZnO sont préparées par la méthode micro-onde. Les caractérisations structurale et morphologique confirment la formation de ZnO .

Les propriétés photocatalytiques des poudres de ZnO obtenues sont étudiées par la dégradation de méthylorange sous la lumière UV. Les résultats obtenus montrent que l'activité photocatalytique des nanostructures de ZnO est influencée par le précurseur de Zinc utilisé et la masse du catalyseur. La puissance des micro-ondes de synthèse a un effet non significatif sur l'activité photocatalytique.

Abstract

Photocatalysis offers a green technology for elimination various kinds of toxic chemical substances from the environment due to its efficiency and preferably producing non-toxic degradation products. The semiconductors such as TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , etc, which are used as photocatalysts for the degradation of organic pollutants.

In the present work, ZnO nanostructures were prepared with microwaves method. Different structural and morphological characterizations confirm the formation of ZnO nanostructures.

The photocatalytic properties of ZnO powders were studied by degradation tests of methyl-orange under UV light irradiation. The obtained results show that the photocatalytic activity of these nanostructures is influenced by the Zinc precursor used and the weight of photocatalysts. The power of the microwaves has an unspecific effect on the photocatalytic activity.