



N° d'Ordre : 78/2020

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

Discipline : Chimie

Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés

Laboratoire : Catalyse, Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr. TANJI Karim

Elaboration de photocatalyseurs à base de ZnO et ZnO supportés sur (HAP) hydroxyapatite

Soutenue le 18/ 12 / 2020 devant le jury composé de :

Pr. Naja Jamal	Faculté des Sciences et Technique-Settat	Président
Pr. BRAHMI Rachid	Faculté des Sciences-El Jadida	Rapporteur
Pr. NOUNEH Khalid	Faculté des Sciences-Kenitra	Rapporteur
Pr. EL BAKALI Idriss	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Rapporteur
Pr. BENAÏSSA Mohammed	Faculté des Sciences-Rabat	Examineur
Pr. AGUNAOU Mahfoud	Faculté des Sciences-El Jadida	Examineur
Pr. BRITEL Abderrafi	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Examineur
Pr. CHAQROUNE Abdellah	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Co-Directeur de thèse
Pr. KHERBECHE Abdelhak	Ecole Supérieure de Technologie - Fès	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail de cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Procédés Catalyse Matériaux et Environnement (LPCME) de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès sous l'encadrement du professeur Abdelhak KHERBECHE et le co-encadrement du professeur Abdellah CHAQROUNE.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur Thèse Pr Abdelhak KHERBECHE, un professeur admirable qui m'a suivi depuis mon stage de master à l'EST de FES. Je ne pourrais jamais assez le remercier d'avoir cru en moi et pour tout ce qu'il a pu faire. Il m'a fait partager son amour pour la science, ses connaissances tout au long de ces années. Il a toujours été là pour moi peu importe l'heure ou le jour.

Mes profonds remerciements vont au mon co-encadrant Pr. Abdallah CHAQROUNE, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès et mon Co-encadrant, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail Il m'a fait partager son amour pour la science, ses connaissances, ses conseils et ses critiques tout au long de cette thèse.

Comment ne pas remercier Monsieur Jose Navio, Professeur à l'université de Séville qui fût mon co-encadrant et responsable scientifique lors de mon stage à l'Institut de science de Séville. Je tiens à souligner ses indéniables compétences scientifiques, sa disponibilité en toute heure et bonne humeur et ses remarquables relations humaines.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Jamal NAJA, Doyen à la Faculté des Sciences et technique de Settat qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et accepter sa présidence. Je lui exprime ma gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Pr. BRAHMI Rachid, Pr. Khalid NOUNH et Pr. Idriss ELBAKALI, pour avoir accepté de rapporter ce travail et pour toutes remarques intéressantes qu'ils m'ont fait.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Pr. BENISSA Mohammed, Pr. Mahfoud AGUNAOU et Pr. Abderrafi BRITEL, d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail ainsi pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'ils m'ont indiquées.

Je tiens à remercier la fondation d'OCP pour le financement de projet et la collaboration.

Enfin, je voudrais remercier très chaleureusement mes parents, mes frères et tous mes amis pour leurs soutiens durant la préparation de ma thèse.

AVANT—PROPOS

PROJET APPHOS - ID du projet : TRT-NAJ-01/2017.

Le projet « APPHOS - ID du projet : TRT-NAJ-01/2017 » est un projet de recherche collaboratif impliquant plusieurs universités publiques du Royaume à savoir la faculté des sciences et techniques de Settat, l'école supérieure de technologie de Fès, la faculté des sciences de Rabat et la faculté des sciences de Kénitra. Il est porté par la Fondation d'OCP, l'Université polytechnique de Benguerir et le centre national de recherche scientifique.

Projets APPHOS autour des phosphates - parrainé par la Fondation OCP, R&D OCP, Université polytechnique Mohammed VI, Centre national de la science et recherche technique CNRST, Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Formation Professionnelle du Maroc MESRSFC sous un projet intitulé « Développement d'un prototype de réacteur pour le traitement et le recyclage des eaux usées ».

L'objectif du projet a pour but le traitement et la valorisation des eaux usées de l'OCP, en particulier les eaux de la station d'épuration de Khouribga. L'innovation de ce travail réside dans l'association de l'énergie solaire et la valorisation des phosphates dans les technologies de recyclage des eaux utilisés dans le traitement du minéral.

Sommaire

Remerciements	I
Sommaire	II
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	X
Liste des abreviations	XI
Resume	XI
Abstract	XIII
Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	4
I. Photocatalyse heterogene : un procede d'oxydation avancee	5
I.1 Définition	5
I.2 Principe	5
I.3 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique	8
I.3.1. Influence de la concentration du photocatalyseur	8
I.3.2. Influence du flux photonique.....	8
I.3.3. Accepteurs d'électron H_2O_2	9
I.3.4. Effet de pH.....	10
I.3.5. Effet de la température	10
I.3.6. Longueur d'onde	10
I.4 Désinfection par photocatalyse	10
I.4.1. Désinfection de l'eau par photocatalyse	10
I.4.2. Désinfection de l'eau par irradiation solaire (sodis : solar water disinfection)	11
II. Généralité sur l'oxyde de Zinc.....	12
II.1. Propriétés structurales	12
II.2. Propriétés électroniques	13
II.3. Propriétés optiques	13
II.4. Propriétés chimiques	14

II.5.	Propriétés catalytiques	14
II.6.	Dopage de ZnO	15
	a. Dopage type n.....	15
	b. Dopage type p.....	16
II.7.	Procédés d'élaboration des nanomatériaux.....	17
	II.7.1. Synthèse hydrothermale	18
	II.7.2. Synthèse par sol-gel	19
	II.7.3. Synthèse par auto-combustion	20
III.	Phosphates comme support d'oxyde de zinc dans la photocatalyse	22
III.1	Introduction.....	22
III.2.	Définition	23
III.3.	Composition de la matière phosphatée	23
III.4.	Classification et nomenclature des phosphates.....	24
	III.4.1. Monophosphates.....	24
	III.4.2. Phosphates condensés	24
	a. Polyphosphates.....	24
	b. Cyclophosphates.....	24
	c. Ultraphosphates.....	25
III.5.	Autres types de phosphates	25
	III.5.1. Adduits	25
	III.5.2. Hétéropolyphosphates	25
III.6.	Modification de la surface des apatites et leur réactivité	26
Références.....	27
Chapitre II : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses.....	32
I.	Techniques d'analyses pour la caractérisation des matériaux synthétisés	33
I.1.	Introduction	33
I.2.	Analyses minéralogique (DRX).....	33
I.3.	Analyse par spectrométrie fluorescence (FRX).....	34
I.4.	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	34
I.5.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	35

I.6. Microscopie électronique en transmission.....	35
I.7. Spectroscopie UV-Visible	35
I.7.1. Principe	36
I.7.2. Protocole du dosage	36
I.8. Spectrométrie photo électronique X (XPS)	36
I.9. Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS)	37
I.10. Carbone organique totale (COT)	38
I.11. Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	40
I.12. Surface spécifique	40
II. Méthodes expérimentales : la synthèse des photocatalyseurs, les tests photocatalytiques ..	41
II.1. Synthèse des photocatalyseurs.....	41
II.1.1. Préparation de $Zn_{1-x}Co_xO$ par auto-combustion des solutions.....	41
II.1.2. Préparation de ZnO et ZnO imprégné par le fer	42
II.1.3. Préparation d'hydroxyapatite (HAP)	42
II.1.4. Imprégnation de ZnO dans HAP.....	43
II.2. Réacteur photocatalytique.....	43
II.3. Polluants modèles	44
II.3.1. Blue de remazol brillant (RBB)	44
II.3.2. Rhodamine b (RhB)	45
II.3.3. Caféine (CAF).....	45
Conclusion	46
Références.....	46
Chapitre III : L'activité photocatalytique de $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ dans l'oxydation de remazolBB.	48
I. Activité photocatalytique visible d'un système $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ étudié dans l'oxydation de remazol BB	49
I.1 Introduction	49
I.2. Synthèse de nanoparticules de ZnO dopées au cobalt	49
I.3. Test d'activité photocatalytique	50
I.4. Caractérisation	51
I.5. Photodégradation de bleu de remazol brillant (RBB).....	57

I.5.1. Cinétique de dégradation de RBB.....	57
I.5.2. Effet du pH initial	59
I.5.3. Effet de la concentration initiale du colorant	60
I.5.4. Effet de la masse de photocatalyseur	61
I.5.5.Effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène	62
I.6. Évaluation photocatalytique dans des conditions d'éclairage visible	63
I.7. Comparaison de l'efficacité du traitement avec la littérature.....	65
Conclusion	66
Références.....	67
Chapitre IV :Effet du Fe (III) superficiel sur la photodégradation de la rhodamine B et de la caféine	70
I. Role du Fe (III) déposé a la surface de ZnO dans la dégradation photoassistée de la rhodamine b et de lacaféine	71
I.1. Introduction.....	71
I.2. Caractérisation	71
II. Activités photocatalytiques des échantillons synthétisés.....	79
II.1. Dégradation photochimique de rhodamine b et de caféine dans les solutions aqueuses de Fe ³⁺ /Fe ²⁺	79
II.2. Dégradation photocatalytique de la rhodamine b et de la caféine à l'aide de ZnO modifié par Fe ³⁺	84
III. Résumé et remarques	89
Conclusions.....	90
Références.....	90
Chapitre V : Immobilisation de ZnO sur la surface d'hydroxyapatite (HAP) dans la photodégradation de la rhodamine b et de la caféine	95
I. Elaboration des nanostructures à base de ZnO et ZnO modifié par des dérivés phosphatés pour laphotocatalyse	96
I.1. Introduction.....	96
I.2. Analyse par DRX.....	96
I.3. Analyse par IR	99

I.4.	Analyse par FX	100
I.5.	Analyse par MEB/MET	101
I.6.	Adsorption-photodégradation du CAF et RhB	104
I.7.	Test de germination.....	107
Conclusion	108
Références	109
Conclusion générale	111

Liste des Figures

Figure I.1. Représentation des différents mécanismes impliqués dans la photocatalyse.....	6
Figure I.2.représentation des structures cristallines de l'oxyde de Zinc : (a) la phase cubique rocksalt (NaCl), (b) la phase cubique Zinc-blende (c) la phase hexagonale würtzite	13
Figure I.3. Approche ascendante et approche descendante	17
Figure I.4. Autoclave en teflon PTFE	19
Figure I.5.principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	20
Figure I.6. Schéma représentatif de l'évolution de la température en fonction du temps pendant le procédé de la synthèse par auto-combustion.....	21
Figure I.7. Arrangement des ions le long de l'axe c de la structure de l'apatite	26
Figure II.1. Réacteur photocatalytique.....	44
Figure II. 2. Structure de remazol brillant blue (RBB).....	45
Figure II. 3. Structure de rhodamine b (RhB).....	45
Figure II. 4.structure de caféine (CAF).....	46
Figure III. 1. Dispositif expérimental utilisé pour les expériences photocatalytiques.....	51
Figure III. 2. DRX de l'échantillon de $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ (a) et de ZnO pure (b) par rapport à la référence (c)	52
Figure III. 3. FTIR de $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$	53
Figure III. 4. Micrographies MEB-EDX selectionnees de ZnO dopé au Cobalt.....	54
Figure III. 5. Micrographies MET sélectionnées du photocatalyseur au ZnO dope au Cobalt synthétise.....	55
Figure III. 6. XPS de O (1 s), Zn (2p), Co (2p) et C (1 s).....	56
Figure III. 7. UV–VIS diffuses réflectance de $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$	57
Figure III. 8. Etude d'adsorption de RBB avant irradiation en termes du temps de contact.....	58
Figure III. 9. Effet de pH	60
Figure III. 10. Disparition photocatalytique du colorant RBB a différentes concentrations initiales en fonction du temps de contact.....	61

Figure III. 11. Dégradation photocatalytique du colorant RBB sur différentes masses de photocatalyseur	62
Figure III. 12. Effet de H ₂ O ₂ sur l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps de contact.....	63
Figure III. 13. Traces de conversion pour la conversion photocatalytique de RBB sous UV (a) et illumination visible (b).....	65
Figure IV. 1. DRX des photocatalyseurs synthétisés avec une représentation schématique de la surface de ZnO modifiée par le fer	72
Figure IV. 2. DRX de ZnO/Fe (5%, 400) (a), ZnO/Fe (20%) (b) par rapport à la référence de ZnFe ₂ O ₄	73
Figure IV. 3. Spectres XPS de la surface de l'échantillon de ZnO/Fe (5%, 200)	75
Figure IV. 4. Spectres XPS de la surface de l'échantillon de ZnO/Fe (5%, 400)	76
Figure IV. 5. Spectres de DRS du ZnO vierge et des échantillons de ZnO modifiés par le fer ...	78
Figure IV. 6. Spectres UV-VIS d'une solution aqueuse de rhodamine B (RhB) lors de l'ajout de a) Fe ³⁺ et b) Fe ²⁺	80
Figure IV. 7. Spectres UV-VIS d'une solution aqueuse de la caféine (CAF) lors de l'ajout de a) Fe ³⁺ et b) Fe ²⁺	81
Figure IV. 8. Mécanismes schématiques proposées pour expliquer la dégradation photochimique homogène de la rhodamine B et de la caféine dans des solutions aqueuses des ions Fe ³⁺	83
Figure IV. 9. Conversion photocatalytiques de la rhodamine B (RhB) en utilisant le ZnO vierge et de ZnO modifiés au fer sous UV et le visible	85
Figure IV. 10. Conversion photocatalytiques de la caféine (CAF) en utilisant le ZnO vierge et de ZnO modifiés au fer sous UV	88
Figure V. 1. Spectres de DRX de (a) HAP brut de 125µm, (b) HAP brut de 63 µm, (c) HAP (63µm) traité, et (d) HAP/ZnO	97
Figure V. 2. Comparaison des diffractogrammes de (a) HAP brut de 63 µm, (b) HAP (63µm) traité, et (c) HAP /ZnO.....	98
Figure V. 3. Spectres d'ir HAP /ZnO (a), HAP (b), et le rejet de phosphate 63 µm (c).....	100

Figure V. 4. Micrographies M EB-EDS de l'échantillon de phosphate après tamisage(u.p 125 μm).....	102
Figure V. 5. Micrographies MET sélectionnées d'un échantillon de phosphate après tamisage a 63 μm (a) et après traitement chimique (b).....	103
Figure V. 6. Cinétique de dégradation du CAF (a) et du RhB (b) en utilisant wZnO-HAP, HAP pur et ZnO, lors de l'adsorption et de la photodégradation.....	106
Figure V. 7. Traces pseudo-de premier ordre de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'éclairage pour la cinétique de dégradation de CAF (a) et RhB (b) sous éclairage UV en utilisant différents échantillons	106
Figure V. 8. Mécanisme explique la photodégradation des deux molécules.....	107
Figure V. 9. Suivi d'un test de germination témoin de RhB (A, B) et de CAF (C, D). Variation du taux de germination des grains de maïs pendant 6 jours après le traitement (A) et avant le traitement (B) des deux molécules.....	108

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Énergie de la bande gap et λ_{bg} de divers photocatalyseurs.....	7
Tableau III. 1. Propriétés texturales et composition chimique de l'échantillon de $Co_{0.20}Zn_{0.80}O$...	50
Tableau III. 2. Efficacité d'élimination des polluants à l'aide de ZnO : Co obtenue par d'autres études	66
Tableau IV. 1. Composition chimique des échantillons de ZnO modifiés au fer préparé déterminés par les techniques de XRF et XPS.....	74
Tableau IV. 2. Pourcentages de minéralisation calculés à partir des valeurs finales de TOC (après 120 min) dans le test en utilisant différents photocatalyseurs sous éclairage UV et visible	86
Tableau V. 1. Paramètres chimiques de différents échantillons	98
Tableau V. 2. Composition minéralogique de différents échantillons du phosphate	101

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unité
a.u.	Unité Arbitraire	–
BC	Bande de conduction	–
BET	Brunauer, Emmett et Teller	–
BJH	Barrett, Joyner et Halenda	–
RBB	Bleu de Remazol Brillant	–
BV	Bande de valence	–
e⁻	Electron	–
h⁺	Lacune électronique (trou positif)	–
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	–
MEB	Microscope Electronique à Balayage	–
pH	Potentiel d'Hydrogène	–
pH_{PZC}	pH au point de zéro charge	–
OH[·]	Radical libre	–
UV	Ultraviolet	–
S_{BET}	Surface spécifique BET	–
C_e	Concentration à l'équilibre	[mol/l]
R²	Coefficient de corrélation	[Sans unité]
C₀	Concentration initiale	[mol/l]
RhB	Rhodamine B	–
CAF	Caféine	–
HAP	Hydroxyapatite	–
COT	Carboné organique totale	--
OH⁻	Groupement hydroxyle	--
E_g	Energie de gap	eV

Résumé

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par des procédés d'oxydation avancée, en particulier la photocatalyse en milieu homogène (réactions de complexation) et hétérogène (photocatalyse à base de ZnO et ZnO modifié).

La première partie de cette étude, ZnO dopé au cobalt synthétisé par la méthode de auto-combustion de solution (SCM), a permis la photodégradation de Remazol BB (colorant utilisé en textile), sous l'irradiation UV et visible dans un photoréacteur construit au sein de notre laboratoire. L'effet de différents paramètres expérimentaux, tels que la concentration initiale du colorant, la masse du photocatalyseur, le pH ou la concentration de peroxyde d'hydrogène sur la décoloration du RBB sous irradiation UV a été étudié. Le ZnO dopé au Cobalt a considérablement amélioré la conversion du RBB sous la lumière visible.

Afin d'étudier le rôle d'un métal sur l'activité photocatalytique de ZnO, le fer (III) a été imprégné à la surface d'un ZnO synthétisé, en utilisant deux pourcentages molaires nominaux de Fe (III) : 1% et 5% Fe par rapport à ZnO. Les catalyseurs sont séchés et calcinés à 200 °C et 400 °C pendant 2 h. Les activités photocatalytiques des catalyseurs ont été évaluées sur la base de la dégradation de la rhodamine B (RhB) et de la caféine (CAF) en solution aqueuse dans deux conditions d'irradiation : l'irradiation UV et la lumière visible. Avant les tests photocatalytiques, l'interaction des substrats contenant du Fe (III) ou du Fe (II) a été étudié en milieu homogène oxygéné sous irradiation UV. Il a été noté que Fe (III) peut jouer un rôle important dans la photodégradation de la rhodamine B et de la caféine, tandis que Fe (II) n'a pas eu un effet significatif. Les catalyseurs FeZnO présentent des performances similaires ou inférieures à celles du ZnO pur en présence de la lumière UV pour les deux substrats étudiés. Le phénomène peut être attribué à la formation de goethite ou de ZnFe_2O_4 à la surface de ZnO où le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ peut agir comme centres de recombinaison pour les charges générées par photocatalyse.

Dans la dernière partie de notre étude, nous avons étudié l'immobilisation d'oxyde de zinc sur une surface d'hydroxyapatite préparée par la méthode d'imprégnation humide. Le matériau ZnO-HAP a été appliqué pour la photodégradation de la molécule transparente (caféine) et de la molécule colorante (rhodamine B). À un pourcentage d'imprégnation élevé de ZnO, la performance de photodégradation du ZnO-HAP sous un éclairage UV a été rapide et supérieure à celle du photocatalyseur ZnO seul. Les résultats ont montré qu'en raison de la présence de HAP, les phénomènes d'adsorption et de photocatalyse sont plus favorisés ce qui a augmenté l'efficacité d'élimination des deux molécules.

Abstract

This work was carried out in the field of water pollution control by advanced oxidation processes, in particular photocatalysis in homogeneous media (complexation reactions) and heterogeneous (photocatalysis based on ZnO and modified ZnO).

The first part of our study, ZnO doped with cobalt synthesized by the method of auto-combustion of solution (SCM), allowed the photodegradation of Remazol BB (dye used in textile), under UV irradiation and visible in a simple photoreactor manufactured by hand in our laboratory. The effect of various experimental parameters, such as the initial dye concentration, the photocatalyst mass, the pH and the hydrogen peroxide concentration on the discoloration of the RBB under UV illumination was studied. Cobalt in ZnO has been observed to significantly improve the conversion of RBB under visible light.

In order to study the role of a metal on the ZnO photocatalytic activity, iron (III) was incorporated on the surface of a synthesized ZnO, using two nominal molar percentages of Fe (III): 1% and 5% Fe relative to ZnO. The catalysts are dried and calcined at 200 °C and 400 °C for 2 h. The photocatalytic activities of the catalysts were evaluated on the degradation of rhodamine b (RhB) and caffeine (CAF) in aqueous solution under two illumination conditions: UV illumination and visible light. Before the photocatalytic tests, the interaction of each substrates containing Fe (III) or Fe (II) was studied in a homogeneous oxygenated medium under UV illumination. It has been found that Fe (III) can play an important role in homogeneous medium in photoassisted degradation, of both rhodamine B and caffeine, while Fe (II) does not play a relevant role in the photoassisted degradation of the referenced substrates. The samples of FeZnO show similar or lower performances than those of pure ZnO in the presence of UV light for the two substrates studied. The phenomenon can be attributed to the formation of goethite or ZnFe_2O_4 on the surface of ZnO where the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ coupled can act as centers of recombination for photogenerated charges.

In the last part of our study, we studied the immobilization of zinc oxide on hydroxyapatite surface prepared using wet impregnation method. The ZnO-HAP composite was applied for the photodegradation of the transparent molecule (caffeine) and the coloring molecule (rhodamine B). At a high percentage of ZnO impregnation, the photodegradation performance of ZnO-HAP under UV illumination was superior than ZnO pristine. The results showed that due to the presence of HAP, the conversion of the two molecules became faster and more important, because it promotes the phenomenon of adsorption and photocatalysis.

Introduction Générale

La qualité de l'eau à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, l'un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère hautement influencée par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des ménagers et industriels de différentes natures déversés dans la nature, ce qui provoque des effluents chargés en (hydrocarbures, phénols, colorants, pesticides, engrais, ... engendrant ainsi des effets graves pour la santé en raison de leur toxicité qui se développe par bioaccumulation dans les organismes. Cela est dû à leur non biodégradabilité dans les conditions aérobies à cause de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques.

Cependant, il existe une multitude de procédés d'épuration des effluents liquides. Les techniques utilisées dépendent des conditions du rejet et du polluant à traiter. Parmi les plus courants on peut citer les procédés conventionnels biologiques ou physico-chimiques tels que : les stations lagunaires, l'électrocoagulation, le traitement par l'électrochimie, le traitement par adsorption et le traitement par biosorption.

Ces traitements conventionnels ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse en une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation des boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires. Cela implique que ces effluents aqueux nécessitent un traitement spécifique tel que la photocatalyse.

De ce fait, des progrès réalisés en nanotechnologie ainsi qu'en science des matériaux ont conduit à la synthèse de nombreuses nouvelles nanoparticules. Les industriels y voient la solution de nombreux problèmes environnementaux, car ces nanoparticules possèdent des propriétés physicochimiques exceptionnelles par rapport aux matériaux massifs.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sont parmi les produits phares de la gamme des nanomatériaux. En raison de ses propriétés physicochimiques, optiques et catalytiques.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux OH^\bullet produits in situ. Le radical OH^\bullet est une espèce très instable et très réactive en milieu aqueux. Il réagit rapidement et peu sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. C'est une espèce chimique très oxydante qui se caractérise par un potentiel de réduction très élevé. Ces techniques sont complémentaires aux

méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption ou procédés membranaires. La photocatalyse hétérogène en présence d'un semi-conducteur, tel que l'oxyde de zinc est l'un des procédés d'oxydation avancées qui a donné beaucoup de satisfaction quant au traitement des effluents liquides, ainsi cette technique de traitement présente de nombreux avantages tels qu'un rendement élevé, une faible consommation d'énergie, une applicabilité étendue et une pollution secondaire moindre. De plus, le procédé utilise des photocatalyseurs à semi-conducteurs, tels que TiO_2 ou ZnO , largement disponibles, peu coûteux, non toxiques, avec bande interdite directe (~ 3.37 eV à 300 K) et avec une énergie de liaison élevée (60 meV) conduit à la minéralisation totale des composés organiques. Malheureusement, le ZnO vierge ne peut absorber que la lumière ultraviolette (5 à 7%) de l'irradiation totale de la lumière solaire en raison de son large intervalle de bande (3.2 eV), ce qui limite les rendements photocatalytiques pour des applications pratiques. Cependant, le dopage de ZnO avec divers métaux de transition tels que le Cobalt offre au ZnO une meilleure capacité à absorber des photons d'énergie inférieure en générant des bandes d'impuretés plus étroites. Les résultats de ces métaux de transition dopés sur ZnO montrent que les propriétés optiques, magnétiques et électriques peuvent être modifiées améliorant ainsi leur propriétés photocatalytiques.

L'oxyde de zinc s'avère le plus actif et le plus stable dans le milieu réactionnel. Son utilisation lors du processus photocatalytique peut s'effectuer de deux manières différentes, soit en suspension, ce qui demande l'ajout d'une étape de filtration, ou sous une forme fixe sur un support. Cette dernière technique n'exige pas de séparation à la fin de la réaction mais elle nécessite l'utilisation d'une technique de préparation adéquate permettant l'obtention d'une couche photocatalytique stable et active à la surface du support. Ce travail s'inscrit dans ce cadre et vise la préparation de photocatalyseurs à base d'oxyde de zinc pur modifié par des métaux de transition. L'hydroxyapatite représentant une ressource marocaine abondante a été utilisée comme support de ces photocatalyseurs dont le but d'augmenter la surface d'échange et d'avoir un rendement élevé. Les photocatalyseurs préparés sont testés en termes de leurs activités de dégradation de certaines molécules modèles.

Ce mémoire de thèse se compose de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique portant d'une part sur la photocatalyse, et d'autre part sur les matériaux phosphatés et les méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc. Dans le deuxième chapitre, nous avons rassemblé les divers matériels et méthodes utilisés dans ce travail, à savoir les protocoles expérimentaux de synthèse des nanomatériaux, les différents appareils utilisés

pour la caractérisation structurale de ces matériaux, ainsi que les modes opératoires des tests photocatalytiques.

Le troisième chapitre est divisé en deux parties, la première partie a consacré à l'activité photocatalytique de $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ dans l'oxydation de Remazol BB. Le quatrième chapitre, traite le rôle du Fe (III) déposé à la matrice de ZnO dans la photodégradation de la rhodamine B et de la caféine dans un système batch sous la lumière visible et UV. Le cinquième chapitre est focalisé sur la photodégradation de ZnO supportés sur l'hydroxyapatite (HAP).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Photocatalyse hétérogène : un procédé d'oxydation avancée

I.1 Définition

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [1] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS . Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [2]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique importante en présence de TiO_2 [3–5].

I.2 Principe

Les procédés d'oxydation avancée sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux (OH^\cdot) produits in situ. Le radical OH^\cdot est une espèce très instable et très réactive en milieu aqueux. Il réagit rapidement et peu sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. C'est une espèce chimique oxydante qui se caractérise par un potentiel de réduction élevé.

Les semi-conducteurs (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 ...) peuvent agir comme sensibilisateurs pour les processus d'oxydoréduction induits par la lumière en raison de leur structure électronique, qui se caractérise par une bande de valence remplie (BV) et une bande de conduction vide (BC). Les deux bandes sont séparées par un intervalle d'énergie propres à chaque semi-conducteur appelée

la bande gap (E_{bg}). Lorsque le semi-conducteur est irradié par une source lumineuse suffisante dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande gap ($h\nu \geq E_{bg}$), le photon est absorbé et un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), donnant lieu à la formation d'une paire électron-trou [6] (voie (a) de la figure I.1).

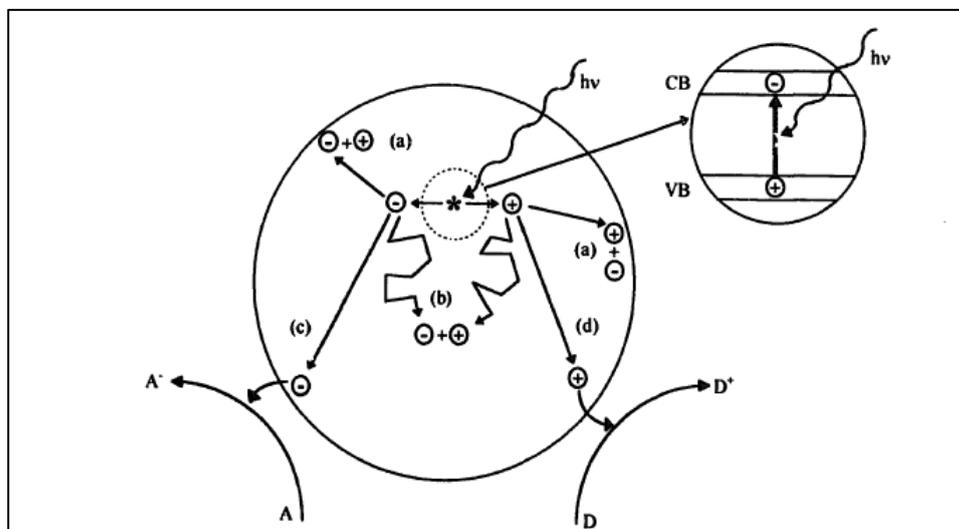


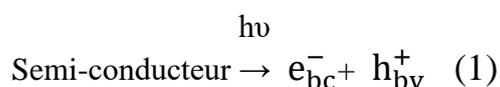
Figure I.1. Représentation des différents mécanismes impliqués dans la photocatalyse

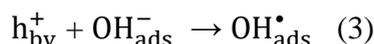
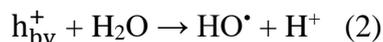
Ces charges sont séparées de manière aléatoire à la surface du photocatalyseur, quand ils atteignent la surface de semi-conducteur, ils peuvent se recombiner générant de la chaleur, se retrouvent piégés dans un état de surface métastable, ou impliquer dans les réactions de transfert d'électrons avec d'autres espèces en solution. Le trou h^+ formé réagit directement avec un donneur d'électrons (D_{ads}) ou avec de l'eau pour produire les radicaux OH^* qui réagissent avec les polluants dans la solution autour des particules de semiconducteur (voie (d) de la figure I.1).

L'électron e^- réagit avec un accepteur d'électrons (A_{ads}) ou réduit l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxyde $O_2^{\bullet-}$ (voie (c) de la figure I.1).

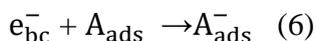
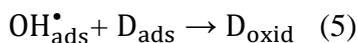
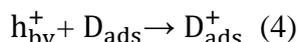
Cette réaction limite la recombinaison des charges. En absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à la recombinaison trou/électron qui se produit très rapidement à la surface (voie (b) de la figure I.1) ou à l'intérieur de la particule du semiconducteur (voie (a) dans la figure I.1).

Ces réactions d'oxydo-réduction peuvent totalement minéraliser et transformer les composés organiques en H_2O , CO_2 et acides minéraux. Le mécanisme décrit ci-dessus pourrait être représenté par les équations suivantes [7]:

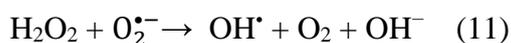
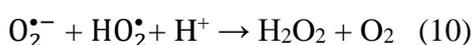
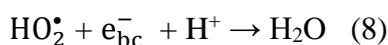
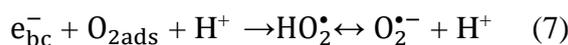




Certains substrats adsorbés peuvent être directement oxydés par transfert d'électrons :



Le pouvoir réducteur considérable des électrons formés leur permet de réduire certains métaux et l'oxygène dissous avec la formation du radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$. Alors que les trous restants sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé aux radicaux OH^\bullet .



De l'équation (1) à l'équation (13), la production du radical hydroxyle est apparentée. C'est un oxydant très puissant ($E^\circ = 2,8$ eV) de courte durée capable d'oxyder les composés organiques présents dans l'eau. La voie oxydative conduit, dans la majorité des cas, à la minéralisation complète du substrat organique en CO_2 et H_2O , et dans certains cas, à un acide inorganique. Cela conduit également à la production d'espèces intermédiaires hydroxylés avant que la minéralisation complète ne soit obtenue.

L'énergie nécessaire à l'excitation électronique dépend des caractéristiques particulières des semi-conducteurs. La longueur d'onde minimale nécessaire pour la photoexcitation (λ_{Ebg}) dépend de la largeur de la Bande Gap du photocatalyseur. Le tableau 1 donne les énergies de la bande gap pour certains semi-conducteurs.

Tableau I.1. Énergie de la bande gap et λ_{bg} de divers photocatalyseurs

Photocatalyseur	Bande gap (eV)	λ_{bg}	Photocatalyseur	Bande gap (eV)	λ_{bg}
Si	1.1	1127	ZnO	3.2	388
WS _{e2}	1.2	1033	TiO ₂ (Anatase)	3.2	388

Fe ₂ O ₃	2.2	564	TiO ₂ (rutile)	3.0	413
CdS	2.4	517	SnO ₂	3.5	354
WO ₃	2.7	459	ZnS	3.7	335

Un autre aspect intéressant des semi-conducteurs tels que TiO₂ ou Fe₂O₃ est le caractère amphotère de leur surface. En fonction du pH, une variation de la charge superficielle peut être observée. Dans des milieux aqueux, les molécules d'eau sont adsorbées à la surface et les groupes ≡M-OH donnant le caractère amphotère de TiO₂ et Fe₂O₃. Les points de charge nulle (pH_{pzc}) sur TiO₂ (rutile ou anatase) et Fe₂O₃ sont autour de 6.2 - 7 et 8 – 9.5 respectivement. Cela signifie qu'à un pH en dessous de cette valeur, les groupes ≡M-OH seront protonés, chargeant positivement la surface et en permettant l'adsorption des molécules ou de surfaces chargées négativement. En revanche, au-delà de pH_{pzc}, les groupes alcool sont déprotonés, la charge négative à la surface permet l'adsorption des espèces chargées positivement.

1.3 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique

1.3.1. Influence de la concentration du photocatalyseur

La vitesse de dégradation photocatalytique est directement dépendante de la quantité du photocatalyseur dans le domaine des faibles concentrations. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du photocatalyseur [8,9]. La concentration optimale dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. Elle correspond à la quantité optimale du photocatalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour les concentrations les plus élevées du photocatalyseur, la quantité de sites actifs augmente, mais la pénétration de la lumière diminue en raison de l'effet d'écran qui masque une partie de la surface photosensible [10]. Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de photocatalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Une surdose de photocatalyseur s'avère donc inutile et peut même conduire à un relargage des polluants [11].

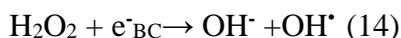
1.3.2. Influence du flux photonique

L'intensité et la longueur d'onde de rayonnement influent également sur la photodégradation d'un polluant, et elles sont souvent liées à la nature du polluant à traiter.

Pour les faibles flux lumineux, la vitesse de réaction d'un polluant suit un pseudo ordre 1 avec une pseudo-constante proportionnelle au flux photonique incident. Au-delà d'un certain flux photonique Ghassan et al [12] ont montré que l'ordre de la réaction passe de 1 à 0.5. Ces auteurs expliquent cette diminution par une concurrence entre les réactions d'oxydation du polluant par les radicaux OH[•] et les réactions de combinaison de ces radicaux, due à une concentration trop élevée de radicaux à la surface du photocatalyseur [13]. Pour de fortes intensités lumineuses, la vitesse de dégradation reste constante. Dans ce cas, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de matière [14,15]. Cela peut être expliqué par la recombinaison très rapide des e⁻/h⁺ vis-à-vis de l'oxydation du polluant. Le défi dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique.

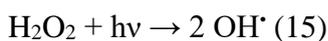
I.3.3. Accepteurs d'électron H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène est un accepteur d'électron permet de diminuer la recombinaison entre le trou et l'électron.



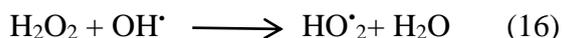
H₂O₂ est l'oxydant inorganique le plus utilisé dans la photocatalyse vu son effet sur la cinétique de dégradation.

La réduction pour le H₂O₂ nécessite une énergie minimale de 2.2 eV. D'autre part, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH[•] après avoir excité par la radiation incidente.



Pour les grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes (N° de la réaction chimique) se produisent. Les résultats obtenus montrent que l'addition de H₂O₂ améliore les performances du processus de photocatalyse, mais l'excès de H₂O₂ diminue les vitesses de dégradation [16–18].

Avec un excès de H₂O₂, la décoloration diminue à cause du piégeage des radicaux hydroxyles selon :



I.3.4. Effet de pH

Le pH est un facteur important avec un effet significatif sur la vitesse de réaction photocatalytique, et il peut modifier le taux du radical hydroxyle à la surface du photocatalyseur [19]. Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH.

I.3.5. Effet de la Température

Le système photocatalytique ne nécessite aucune énergie car il s'agit d'un mécanisme d'activation photonique. La température n'est donc pas un facteur très important si on reste dans une gamme située entre 20 et 80 °C. Un apport d'énergie supplémentaire n'est donc pas nécessaire [20].

I.3.6. Longueur d'onde

Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d'onde suivent la même allure que le spectre d'absorption du photocatalyseur, avec le seuil fixé par l'énergie de sa bande interdite. En outre, il importe de vérifier que les réactifs n'absorbent pas la radiation à cette longueur d'onde pour ne conserver que l'action photocatalytique du photocatalyseur au cours du processus catalytique hétérogène, c'est-à-dire pour éviter toute réaction aussi bien homogène que photochimique dans la phase adsorbée.

Le domaine de longueur d'onde, susceptible d'exciter les molécules, se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

I.4 Désinfection par photocatalyse

La photocatalyse sera mise en œuvre dans trois milieux différents, en phase liquide et en phase gazeuse, correspondant respectivement aux applications en désinfection/potabilisation de l'eau et en désinfection/décontamination de l'air, mais également sur surface, avec comme applications les surfaces et les textiles auto-nettoyants/biocides.

I.4.1. Désinfection de l'eau par photocatalyse

Bien que les techniques traditionnelles pour la désinfection de l'eau telles que l'ozone ou le chlore soient très efficaces, la génération de sous-produits de désinfection (SDP) aux propriétés mutagènes et/ou cancérigènes (comme les trihalométhanes) est un réel inconvénient.

L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau présente ainsi un intérêt important, puisque ce procédé permet aussi bien l'élimination des composés chimiques que des microorganismes pathogènes sans génération de SDP. Seules les radiations UV à fortes intensités peuvent induire la destruction des microorganismes (les rayonnements UV-A ayant moins d'effets néfastes que les UV-C) [21], tandis que la photocatalyse via la génération de molécules au pouvoir oxydant élevé, permet une inactivation des microorganismes avec des intensités UV-A beaucoup plus faibles [22].

Ainsi dès 1985, Matsunaga et al. se sont intéressés à l'inactivation bactérienne en utilisant des particules de Pt/TiO₂ sous irradiation UV pendant 120 min avec une lampe aux halogénures métalliques, et ont montré qu'il était ainsi possible de détruire différentes espèces bactériennes et fongiques (*Lactobacillus acidophiles*, *Saccharomyces cerevisiae* et *E. coli*).

I.4.2. Désinfection de l'eau par irradiation solaire (SODIS : Solar Water Disinfection)

La désinfection solaire n'est pas une technologie récente : en effet, les premières publications relatives à l'utilisation du soleil pour décontaminer l'eau. En 1994, Wegelin et al. se sont intéressés à la désinfection solaire de l'eau en étudiant l'effet bactéricide des rayonnements UV-A. Des réductions ont été obtenues pour *E. coli*, les bactériophages et les rotavirus avec des énergies incidentes de l'ordre de 2000 kJ/m² dans les longueurs d'onde allant de 350 nm à 450 nm (soit environ 555 Wh/m², correspondant à environ 5 h de soleil estival à midi). De même, le traitement thermique de l'eau entre 20 °C et 50 °C augmente cet effet d'inactivation [23].

La technique SODIS largement utilisée pour la désinfection de l'eau sous rayonnements solaires repose sur l'utilisation de bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) transparentes aux UV [24].

Cette technique comporte plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles : coût modéré, durabilité et absence de post-traitement après la désinfection. Cette méthode est cependant limitée par les faibles volumes traités (de 1.5 L à 2 L par bouteille), ainsi que par la durée du processus. On peut noter que le concept SODIS peut également être décliné sous la forme de sachets en PET pouvant être plus facilement transportables et facilement stockables que les bouteilles en plastiques.

II. Génialité sur l'oxyde de Zinc

Les principaux avantages du ZnO [12] sont :

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C.m}^{-2}$) qui le situe parmi les plus élevés de tous les semi-conducteurs ;
- Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0.54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- Une plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs $E_I = 60 \text{ meV}$ à 550K ;
- Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attractif pour les dispositifs à haute fréquence) ;
- Un module de cisaillement très élevé ($\sim 44 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18.35 GPa pour ZnSe, 32.6 GPa pour GaAs, 51.37 GPa pour Si) ;
- Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

II.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un composé binaire semi-conducteur de type II-VI, connu sous le nom de zincite à l'état naturel ; et sa couleur se situe entre le jaune et le rouge ; tandis que le ZnO utilisé dans le domaine de la recherche et ses applications est exclusivement un matériau synthétique de couleur blanche qui est due à son large gap.

Le ZnO cristallise de préférence selon la structure hexagonale compacte de type Würtzite [25] et appartient à la classe cristalline 6 mm ; cependant en lui modifiant les conditions de croissance, il peut adopter d'autres types de structures tels que la structure cubique Zinc-Blende ou la structure cubique (NaCl) Rocksalt, comme indiqué dans la figure I.2.

Dans des conditions ambiantes, la phase thermodynamiquement stable est la Würtzite, alors que la structure Zinc-Blende du ZnO peut être stabilisée uniquement par une croissance sur des substrats cubiques et la structure rocksalt (NaCl) peut être obtenue à des pressions relativement élevées [26,27].

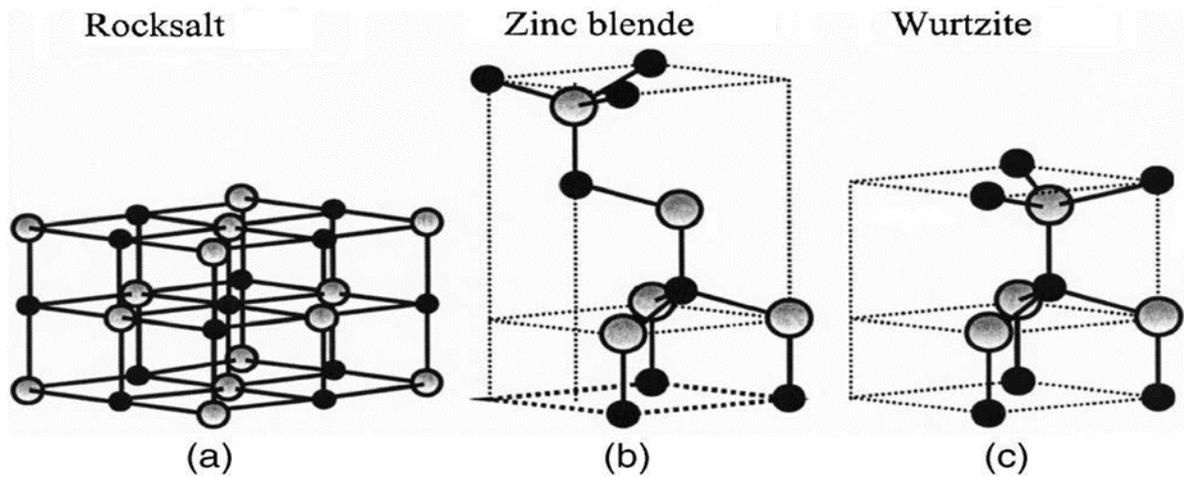
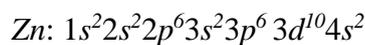
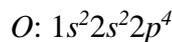


Figure I.2. Représentation des structures cristallines de l'oxyde de zinc : (a) la phase cubique Rocksalt (NaCl), (b) la phase cubique Zinc-Blende (c) la phase hexagonale Wurtzite

II.2. Propriétés électroniques

ZnO est un semi-conducteur possédant un large gap direct (3.34 eV) situé dans la gamme d'onde UV et une liaison excitonique largement supérieure à ceux des II-Séléniures et aux III-Nitrides estimée à 60 meV. L'avantage est que les électrons dans ZnO peuvent être excités à température ambiante et sous des conditions de haute densité, donc, ce matériau peut être candidat aux composants optoélectroniques opérant dans le bleu et l'UV [28].

La configuration électronique d'oxyde de zinc est :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction de ZnO. L'optimisation du potentiel d'utilisation de ZnO dans plusieurs applications, nécessite la détermination de la structure de ces bandes. Plusieurs groupes de recherche ont étudié sa structure de bande électronique dans les diverses phases et plus particulièrement la phase Wurtzite

II.3. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence.

En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées.

Elles vont du proche UV (≈ 350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550$ nm). En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variante entre 1.7 et 2.2 suivant les auteurs.

L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande.

II.4. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [29]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc.

Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



$$\Delta H = - 445 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ de ZnS entre } 800 \text{ et } 1000 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie.

ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 °C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950 °C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres.

II.5. Propriétés catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de photocatalyseur photochimique pour un certain nombre des réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols.

Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont des photocatalyseurs pour les réactions : d'oxydation de l'oxygène en ozone, d'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et aussi de l'oxydation des phénols.

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur.

II.6. Dopage de ZnO

Le dopage type n ou p peut être utilisé dans le but de modifier certaines propriétés d'oxyde de zinc :

a. Dopage type n

On obtient le dopage type *n* en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente possédant un électron en plus dans la dernière couche que les atomes qu'ils remplacent. Par conséquent, les éléments du groupe III, *aluminium* (Al), *gallium*(Ga) et *indium* (In) sont des donneurs efficaces et peu profonds qui peuvent se positionner sur les sites de zinc.

En effet, des concentrations d'électrons au-dessus de 10^{20} cm^{-3} sont obtenues dans le ZnO : Ga [30] ou le ZnO: Al [31,32]. Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

L'autre possibilité pour obtenir un dopage type *n* est la substitution des sites anioniques par les éléments du groupe VII. Elle a été testée avec succès sur des composés comme le ZnS et le CdS, mais a été moins étudiée pour le cas du ZnO. De plus, il a été montré que l'hydrogène est

toujours de type donneur dans le ZnO car sa présence dans toutes les méthodes de croissance lors de la formation de l'oxyde de zinc ainsi que sa grande mobilité permettent sa diffusion en grande quantité à l'intérieur du ZnO avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Etant donné que l'hydrogène constitue un cas de dopage involontaire, il entraîne une mobilité intrinsèque de type n tout comme les défauts intrinsèques.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une bonne semi conductivité de classe n . Ces dopages obtenus peuvent être élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes.cm⁻³), avec des résistivités faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [33].

b. Dopage type p

Les éléments du groupe I : Li, Na ou K sont de bons accepteurs qui peuvent se positionner sur les sites du Zn. En effet, le Li, Na, K ainsi que des éléments du groupe I^B tel que Cu et Ag sont connus pour former des niveaux accepteurs dans la bande interdite. Cependant ils forment habituellement des niveaux accepteurs profonds avec des énergies d'ionisation de l'ordre de quelques centaines de meV [34,35].

Cependant, ZnO dopé au Li représente un matériau à grande résistivité mais ne montre pas une bonne conductivité de type n à température ambiante. Quelques échantillons de ZnO ont été fortement dopés avec le lithium, néanmoins ils présentent des cas de fissures et de précipitations. En revanche, ils gardent un comportement hautement résistif. De plus, depuis ces quatre dernières décennies, il est si bien connu que le lithium Li (ou l'argent Ag) interstitiel produit lors de dopage très élevé peut agir comme donneur, d'où la compensation avec les niveaux accepteurs. Les échantillons produits par voie hydrothermale à partir de solutions contenant des bases telles que LiOH/KOH possèdent forcément un grand taux d'incorporation de ces cations, par conséquent ces matériaux présentent un comportement hautement résistif rendant ainsi l'obtention d'un bon comportement de dopage type n très difficile car dans ce cas-là, les donneurs et les accepteurs se compensent.

Afin de solutionner le problème du dopage type p dans le ZnO, plusieurs études ont été menées et focalisées sur l'utilisation d'éléments du groupe V comme *l'azote(N)*, *le phosphore(P)*, *l'arsenic (As)* ainsi que *l'antimoine (Sb)* qui se positionnent sur les sites d'oxygène. Après plusieurs résultats peu reproductibles, Aoki *et al* en 2001 [36] ont pu obtenir de premiers résultats prometteurs en réalisant un dopage type p sur le ZnO par l'introduction de l'élément dopant Sb, la concentration en accepteur obtenue ainsi que la résistivité étaient de l'ordre de

$5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ respectivement. D'autres travaux fiables sur le dopage type p dans le ZnO en utilisant l'azote (N) [37], l'arsenic (As) ou le phosphore (P) ont été réalisés. L'accepteur azote possède une énergie d'ionisation de l'ordre de 100 meV qui est inférieure à celle du magnésium considéré comme l'élément accepteur standard dans le GaN avec une énergie de 160 meV. Le taux de dopage est généralement bien au-dessus ou autour de 10^{18} cm^{-3} , limité en partie par la solubilité des éléments du groupe V sur les sites d'oxygène. L'introduction du codopage par l'utilisation de deux accepteurs simultanément tel que le ZnO : N, As ou ZnO : Li, N ZnO dopé au Ni, As ou par la combinaison d'une concentration modérée de donneurs avec une grande concentration d'accepteurs comme dans le ZnO dopé au Ga et au Ni., représente un espoir pour la progression du dopage type p dans le ZnO. Néanmoins, les atomes dopants incorporés ne forment pas tous des centres accepteurs superficiels, par conséquent la concentration en trous est généralement plus petite que la concentration des atomes dopants.

II.7. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme.

Dans le domaine des nanomatériaux ils existent deux approches coexistant : (i) Top-Down c'est-à-dire du haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. (ii) Bottom-up c'est-à-dire du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques afin de constituer des objets nanométriques (Figure I.3) [38,39].

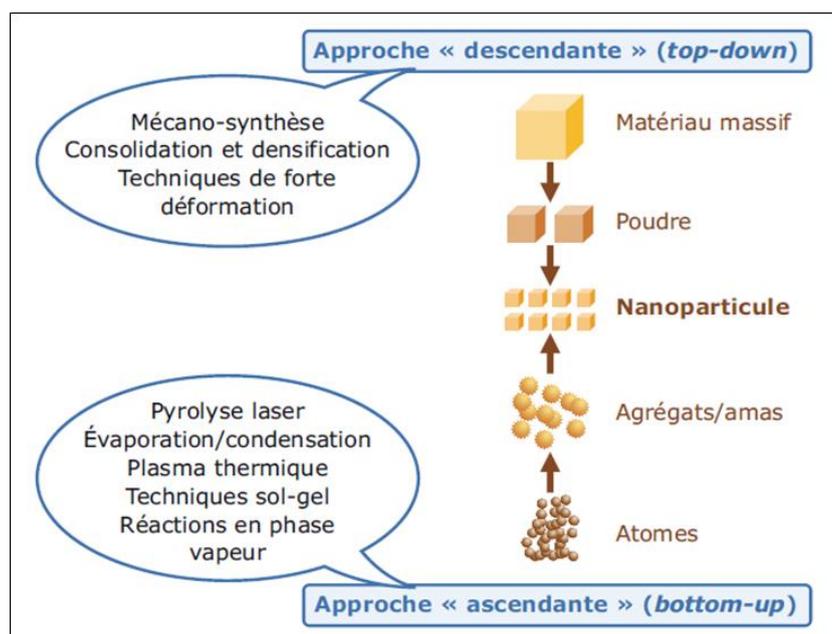


Figure I.3. Approche ascendante et approche descendante

Les procédés utilisés dans cette étude sont : la synthèse hydrothermale, la méthode Sol-Gel et la synthèse par auto-combustion des solutions.

II.7.1. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est définie comme une méthode dérivée de la synthèse solvothermale qui, contrairement à cette dernière requiert la mise en œuvre à hautes températures de phase aqueuse à la place de solvants organiques. Le principe de base est la nucléation homogène de petits cristaux qui vont croître lorsqu'ils sont soumis à de fortes températures et pressions. Pendant la nucléation et le processus de croissance, l'eau est à la fois un agent catalytique et occasionnellement un composant de la phase de l'état solide. Sous conditions extrêmes à l'intérieur du réacteur (autoclave, figure I.4), l'eau atteint souvent un état supercritique favorisant ainsi l'augmentation de la force de dissolution, la diffusion et le transport de masse du liquide en réduisant sa viscosité. De plus, la possibilité de réglage de la pression à l'intérieur du réacteur permet l'ajustement de la densité du produit final. Par rapport aux autres méthodes, la synthèse hydrothermale offre une meilleure alternative, pour la production de nanostructures à bas coût et par une méthode plus écologique. Elle permet aussi la réduction des énergies libres pour différents équilibres [40,41].

Les matériaux obtenus par la synthèse hydrothermale sont généralement de bonne qualité cristalline, avec une grande variété de formes et de tailles. Bien que cette méthode soit bien établie dans l'industrie des céramiques, son utilisation dans la croissance des nanostructures à 1D (nanotubes de carbone, nanofils d'oxydes) n'a suscité l'intérêt de la communauté scientifique que récemment. La synthèse hydrothermale a permis l'obtention de nanorods de ZnO soit par l'usage ou non de substrats tels que le GaN.



Figure I.4. Autoclave en téflon PTFE

II.7.2. Synthèse par Sol-Gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) figure I.5. Cette grande diversité tant de matériaux que de mise en forme a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant :

Une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide un ensemble des réactions chimiques (de type polymérisation) le plus souvent à température ambiante. Les structures organiques (photocatalyseurs, pigments enzymes...). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique :

1- l'immobilisation physique où le photocatalyseur est « encapsulé » dans la matrice inorganique lors de la formation du gel.

2- une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, il faut veiller à ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer. Un sol est défini comme une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant

(eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aqua gel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des alcoolates « alcoxydes » de formule $M(OR)_n$ (où M est un métal par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n+1})). C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé « gel » [36].

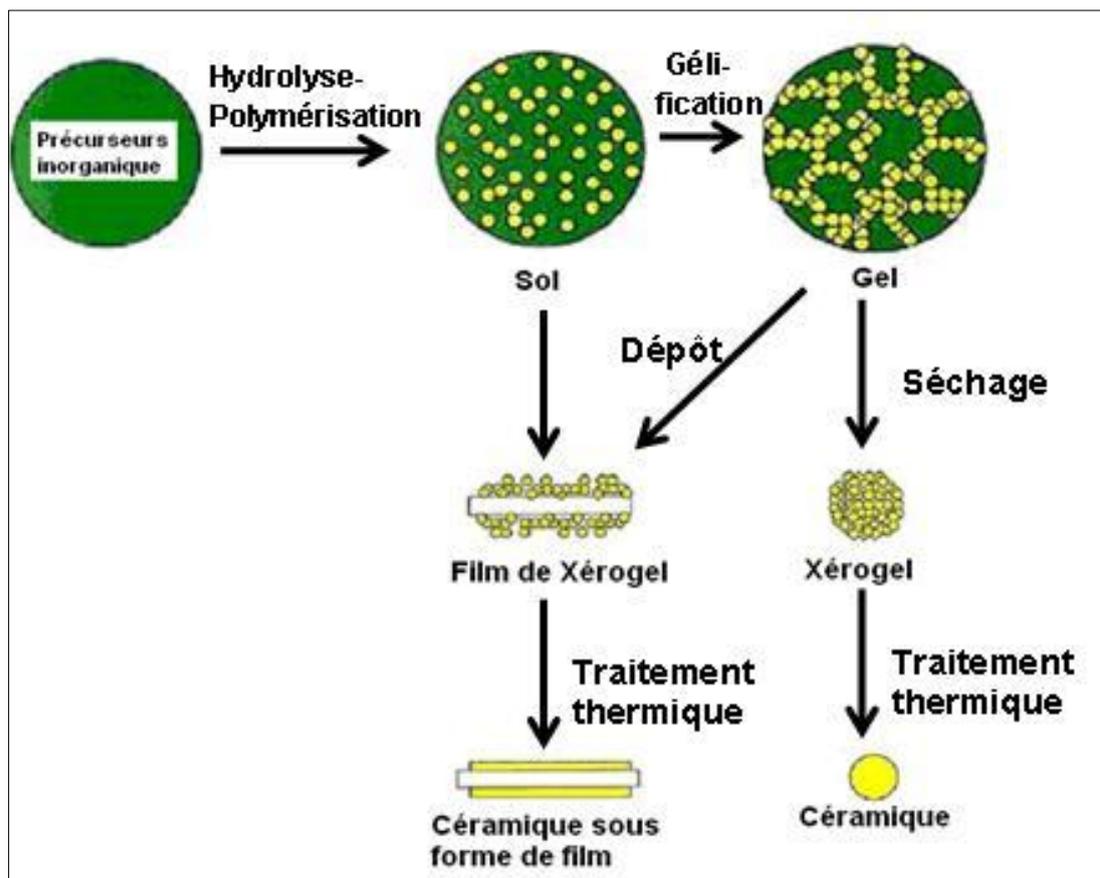


Figure I.5. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

II.7.3. Synthèse par auto-combustion

La synthèse par auto-combustion présente une alternative intéressante en comparaison avec les méthodes de synthèse classiques pour l'obtention d'une large gamme de matériaux (alliages, matériaux composites, céramiques, matériaux métalliques...) dotés de diverses propriétés physiques (réfractaires, optiques, électroniques, magnétiques, catalytique...) [42,43]. Son intérêt

se manifeste notamment dans la facilité et la rapidité de mise en œuvre, l'économie d'énergie et l'état de division du matériau obtenu.

Elle a été largement utilisée pour l'obtention d'oxydes simples et a été récemment adaptée pour la synthèse des oxydes mixtes dont les manganites de lanthane [39,44].

Ce procédé comporte deux étapes :

(i) Préparation d'un gel formé par les précurseurs métalliques sous forme de nitrates et une ou plusieurs molécules organiques gélifiantes (urée, glycine, alanine, acide citrique, glycérol...). Les molécules organiques sont utilisées au cours de cette étape pour complexer les ions métalliques et éviter ainsi leur ségrégation.

(ii) Auto-combustion du gel : le gel est placé dans un four préchauffé pour initier la réaction de auto-combustion. Une fois le gel est déshydraté et gonflé, la réaction de auto-combustion initiée à une température fixée (T_{ig}) (Figure I.6), prend part. Celle-ci est entretenue par une réaction d'oxydo-réduction interne entre la molécule organique gélifiante (qui sert de combustible) et les ions nitrates (qui servent d'oxydants). Ainsi, le processus de auto-combustion, qui dure quelques minutes au total (étapes i et ii), peut être représenté par la figure I.6. L'énergie libérée par cette réaction exothermique permet au système d'atteindre des températures maximales de auto-combustion (T_c) entre 1000 et 3500K (figure I.6).

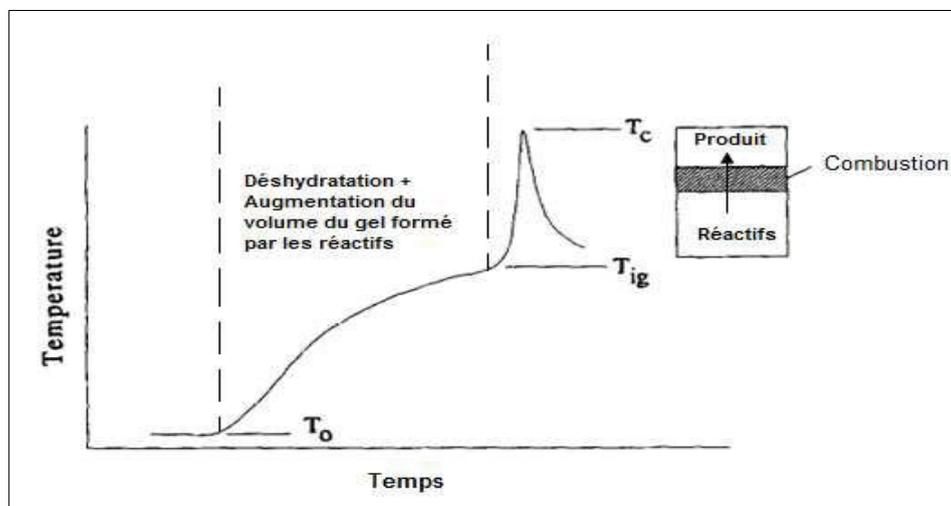


Figure I.6. Schéma représentatif de l'évolution de la température en fonction du temps pendant le procédé de la synthèse par auto-combustion

III. Phosphates comme support d'oxyde de zinc dans la photocatalyse

III.1 Introduction

Le phosphate est recherché pour le phosphore qu'il contient et désigné en chimie par la lettre P. c'est un élément vital présent dans tous les organismes vivants (biopolymère, enzyme, aliments...) et dans plusieurs mécanismes (transport d'énergie, processus biologiques, ...). Le corps humain contient environ 1% massique de cet élément, présent à plus de 85% dans les os et les dents sous formes de phosphates de calcium [45].

Il est également à la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'alimentation animale, dans la fabrication de détergents, la conservation des aliments.

Les matériaux phosphates à une importance vitale, en vue de leur utilisation comme engrais au cours de la fertilisation des sols. Le phosphore participe à développer les racines des plantes, à aider son alimentation et à la rendre plus résistante contre les contaminations.

L'analyse de la production scientifique dans le domaine du phosphate, au niveau mondial, fait état d'évolution favorable. En effet, la production scientifique mondiale a réalisé une croissance continue, passant de 41273 publications en 2000, à 76386 en 2012. Cette évolution de la recherche scientifique dans ce domaine montre son importance à l'échelle internationale [46].

Dans ce même sens, et afin de contribuer à la production scientifique liée aux phosphates marocains, notre thèse rentre dans le cadre d'un projet de valorisation des phosphates de Khouribga.

En effet, la découverte des premières traces de phosphate au Maroc a été en 1912 dans la région d'Oulad Abdoun zone de Khouribga. Son gisement était en quatre couches superposées de richesses différentes à une profondeur de 6 à 12 mètres dont la plus importante varie de 2 à 6 mètres d'épaisseur.

Les réserves marocaines en phosphates, constituent l'une des principales ressources minières du Maroc. Elles représentent près de 75% des réserves mondiales. En plus, elles se distinguent par leur richesse exceptionnelle en phosphore. Les exploitations des phosphates sont débutées dans les régions d'Oulad Abdoun (province de Khouribga) en 1921, les premières prospections étaient en 1908 jusqu'à 1921.

III.2. Définition

Le mot phosphate généralement utiliser pour décrire tous les produits qui possèdent une liaison entre la molécule de phosphate et d'oxygène. Dans certains cas, un ou plusieurs atomes d'oxygène du groupement PO_4 sont substitués par d'autres atomes, tel que H, F ou S. Par exemple, dans la classe bien connue des phosphites, un atome d'oxygène du tétraèdre PO_4 est substitué par un atome d'hydrogène, conduisant à l'anion $[PO_3H]^{2-}$. De la même manière, les thiophosphates correspondent à PO_3S , PO_2S_2 , ou POS_3PS_4 , et les fluorophosphates PO_3F ou PO_2F_2 . Ce type de substitution a été observé principalement dans des tétraèdres isolés. Récemment, certains anions cycliques substitués tels que $[P_3O_6S_3]^{3-}$ et $[P_4O_8S_8]^{4-}$ ont été observés. Ces types d'anions sont généralement appelés "phosphates substitués".

III.3. Composition de la matière phosphatée

Les phosphates apatitiques possèdent des propriétés d'adsorption vis-à-vis des composés organiques (acides aminés, protéines, pesticides,) et inorganiques (métaux lourds, fluorures,). Ainsi, il est très utile de donner un bref rappel relatif à la structure des apatites et des substitutions possibles dans le réseau apatitique. L'adhésion et le greffage des molécules organiques à la surface des hydroxyapatites sont aussi discutés dans ce chapitre.

Les apatites répondent à la formule générale $Me_{10}(RO_4)_6X_2$, où Me est un métal bivalent (Ca^{2+} , Ba^{2+} , ...), RO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...), et X est un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^- ...). Ces matériaux constituent une famille cristallographique de composés solides isomorphes qui cristallisent dans le système hexagonal.

Les phosphates naturels marocains sont essentiellement de nature sédimentaire. Les roches phosphatées sont constituées principalement de la fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ faiblement cristallisée et partiellement substituée par les carbonates. Leurs compositions chimiques diffèrent considérablement de celles de l'apatite pure. Leur réactivité chimique ainsi que leur stabilité thermique varient en fonction du degré de substitution des ions phosphate par les ions carbonate dans le réseau cristallin de la fluoroapatite.

En plus du développement des engrais et de l'acide phosphorique, les phosphates sont présents dans plusieurs domaines tels que les verres, les céramiques... Ils sont étudiés aussi pour leurs propriétés électriques, magnétiques, catalytiques, optiques. Les phosphates naturels ont été utilisés comme photocatalyseurs dans diverses réactions chimiques[47,48]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement catalytique des phosphates marocains.

III.4. Classification et nomenclature des phosphates

Les phosphates peuvent être actuellement classés en quatre familles :

- Monophosphates.
- Phosphates condensés.
- Adduits
- Heteropolyphosphates.

III.4.1. Monophosphates

Les Monophosphates ou sels dérivés de l'acide H_3PO_4 , sont caractérisés par une entité anionique très simple : un groupement $(PO_4)^{3-}$ isolé.

Parmi les différentes catégories des phosphates, les monophosphates sont les plus nombreux, parce qu'ils sont les plus stables et donc les seuls phosphates qui se trouvent dans la nature. Ces groupements consistent en un atome de phosphore central entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre quasi-régulier. Ils étaient connus pour une longue période sous le nom des orthophosphates.

III.4.2. Phosphates condensés

Le terme « phosphates condensés » est appliqué à des sels contenant des entités anioniques variables constituées de tétraèdres PO_4 partageant un sommet. Dans cette famille de sels, le rapport O/P est compris dans l'intervalle]2.5 et 4[. Ces composés sont caractérisés par l'existence de la liaison P-O-P.

a. Polyphosphates

Le premier type de condensation correspond à une liaison linéaire progressive, en partageant les sommets des tétraèdres PO_4 . La formule générale de ces anions est donnée par : $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$

Où **n** : est le nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique.

b. Cyclophosphates

Le deuxième type de condensation correspond à la formation des anions cycliques toujours construit par un ensemble de tétraèdres PO_4 partageant les sommets menant à la formule anionique suivante : $[P_nO_{3n}]^{n-}$

Ces cycles sont maintenant bien caractérisés pour $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12 .

Les sels correspondants ont été pendant longtemps appelés "métaphosphates". Aujourd'hui, l'usage est d'employer une terminologie plus descriptive et de dire :

- Cyclotriphosphates contenant les anions de $[P_3O_9]^{3-}$
- Cyclotétraphosphates pour les composés avec $[P_4O_{12}]^{4-}$ anions tétramériques.

c. Ultraphosphates

Dans ce troisième type de condensation, les groupements PO_4 partagent trois de leurs sommets avec les groupements adjacents. Ce type de condensation se produit dans tous les phosphates condensés dont les entités anioniques sont plus riches en P_2O_5 .

La formule de l'anion est donnée comme suit : $[P_{(n+2)}O_{(3n+5)}]^{n-}$

Ces anions sont maintenant bien connus pour $n = 2, 3, 4, 5$ et 6 .

III.5. Autres types de phosphates

Les anions phosphoriques peuvent également être classés en deux catégories, les adduits (aducts) et les Hétéropolyphosphates.

III.5.1. Adduits

Un adduit est un composé où est incluse dans son arrangement atomique un anion phosphorique appartenant à l'une des catégories que nous avons décrit ci-dessus et un autre anion ou un groupe d'anions, phosphorique ou non, coexistant comme "unités indépendantes", ces anions supplémentaires sont très diverses, comme : O^{2-} , OH^- , F^- , Br^- , I^- , $[NO_3]^-$, $[BO_3]^{3-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[C_2O_4]^{2-}$. Nous pouvons citer quelques exemples des adduits :

- $Hg_4(NO_3)(PO_4).H_2O$ ou $Hg_3PO_4.HgNO_3.H_2O$
- $MnNaO_3(PO_4)(CO_3)$
- $Na_3P_3O_9.Te(OH)_6.6H_2O$
- $LnOO_6(BO)(PO_4)_2$

III.5.2. Hétéropolyphosphates

Un hétéropolyanion est :

- i. Une chaîne finie ou infinie d'anions condensés.
- ii. La charpente est construite par un ensemble de polyèdres XOn et YOn qui partagent les arêtes ou les sommets et inclut des liaisons $X-O-Y$ et $X-O-X$ et $Y-O-Y$.

Dans le cas de Heteropolyphosphates, X ou $Y = P$.

III.6. Modification de la surface des apatites et leur réactivité

La plupart des travaux antérieurs sur la modification de la surface des matériaux par des groupements phosphonates et phosphates alkyliques ont été effectués sur des métaux et des oxydes de métaux. L'ajout d'apatites permet la précipitation de certains ions pour former des phases solides phosphato-métalliques. La Figure I.7 représente la projection de la maille de la fluoroapatite sur le plan 001. L'ensemble des associations se produit le plus souvent lorsque les métaux quittent la solution aqueuse pour interagir avec les groupements présents en solution ou ceux de la surface d'un système poreux [48,49]. Les carbonates et les phosphates jouent un rôle important par leur surface qui est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques [50,51]. Leur présence dans le système liquide-solide contrôle particulièrement le pH. Cependant, au-delà de l'adsorption à la surface, il peut aussi se produire une précipitation des cations métalliques Me^{2+} avec des rayons ioniques entre le plomb et le calcium. Plusieurs études ont concerné le phénomène d'adsorption du cadmium sur les apatites [52].

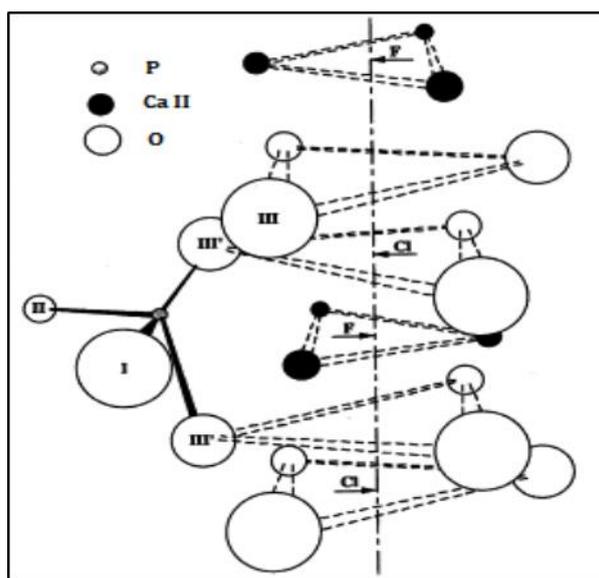


Figure I.7. Arrangement des ions le long de l'axe c de la structure de l'apatite [53]

L'apatite a été largement utilisée, grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange, comme matériau capable d'immobiliser différents métaux lourds tels que, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , U^{4+} , et diverses molécules organiques toxiques comme les colorants et les pesticides. Sa capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions catalytiques [54,55].

Références

- [1] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*. 53 (1999) 115–129.
- [2] D.M. Blake, *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, 2001.
- [3] S.P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO_2 and ZnO , *J. Environ. Biol.* 31 (2010) 247–249.
- [4] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO_2 and ZnO photocatalysts, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 34 (1999) 1829–1838.
- [5] J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *J. Photochem.* 22 (1983) 333–343.
- [6] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catal. Today*. 58 (2000) 167–197.
- [7] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [8] A. Hassen, M. Mahrouk, H. Ouzari, M. Cherif, A. Boudabous, J.J. Damelincourt, UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device, *Bioresour. Technol.* 74 (2000) 141–150.
- [9] C.H. Lin, R.F. Yu, W.P. Cheng, C.R. Liu, Monitoring and control of UV and UV- TiO_2 disinfections for municipal wastewater reclamation using artificial neural networks, *J. Hazard. Mater.* 209–210 (2012) 348–354.
- [10] M. Wegelin, S. Canonica, K. Mechsner, T. Fleischmann, F. Pesaro, A. Metzler, Solar water disinfection: Scope of the process and analysis of radiation experiments, *Aqua J. Water Supply Res. Technol.* 43 (1994) 154–169.
- [11] K.G. McGuigan, R.M. Conroy, H.J. Mosler, M. du Preez, E. Ubomba-Jaswa, P.

- Fernandez-Ibañez, Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top, *J. Hazard. Mater.* 235–236 (2012) 29–46.
- [12] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, 2007.
- [13] N.H. Kim, H.W. Kim, Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering, *Mater. Lett.* 58 (2004) 938–943.
- [14] S. Desgreniers, High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 14102–14105.
- [15] B. Hakim, Etude des effets piezo-acousto-opto-electroniques dans les nanostructures: applications a la detection des ondes acoustiques de surface, thèse. 2008. Université d'Oran.
- [16] J.K. Behera, Synthesis and characterization of ZnO nano-particles. Master of science in physics. Orissa university India.
- [17] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth.* 237–239 (2002) 538–543.
- [18] G.D. Yuan, W.J. Zhang, J.S. Jie, X. Fan, J.X. Tang, I. Shafiq, Z.Z. Ye, C.S. Lee, S.T. Lee, Tunable n-type conductivity and transport properties of Ga-doped ZnO nanowire arrays, *Adv. Mater.* 20 (2008) 168–173.
- [19] S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO:Al thin films by sol-gel technique, *Phys. B Condens. Matter.* 381 (2006) 209–213.
- [20] Y.Z. Zhang, H.P. He, Y.Z. Jin, B.H. Zhao, Z.Z. Ye, H.P. Tang, Reduced bound exciton and surface exciton emissions in Al-doped ZnO nanorods exposed to ambient air, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 103529.
- [21] T.L. Chu, S.S. Chu, Thin film II-VI photovoltaics, *Solid State Electron.* 38 (1995) 533–549.

- [22] H.J. Ko, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D.C. Look, Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3761–3763.
- [23] D. Zwingel, F. Gärtner, Paramagnetic and optical properties of Na-doped ZnO single crystals, *Solid State Commun.* 14 (1974) 45–49.
- [24] E.C. Lee, K.J. Chang, P-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO, *Phys. B Condens. Matter.* 376–377 (2006) 707–710.
- [25] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-type ZnO layer formation by excimer laser doping, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 229 (2002) 911–914.
- [26] E. Gaffet, *Les nanomatériaux Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*, 2006.
- [27] G. Schmid, *Nanoparticle*, (2005).
- [28] J. Charles P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, *Nanobiomaterials Clin. Dent.* (2003) 66.
- [29] Y. Liu, M.K. Shipton, J. Ryan, E.D. Kaufman, S. Franzen, D.L. Feldheim, Synthesis, stability, and cellular internalization of gold nanoparticles containing mixed peptide-poly(ethylene glycol) monolayers, *Anal. Chem.* 79 (2007) 2221–2229.
- [30] K. Okuyama, I. Wuled Lenggoro, N. Tagami, S. Tamaki, N. Tohge, Preparation of ZnS and CdS fine particles with different particle sizes by a spray-pyrolysis method, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1229–1237.
- [31] C. Sabah, *Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregats radiolytiques à base de nickel supporté sur oxyde*, 2006.
- [32] E. Bescher, J.D. Mackenzie, Sol-Gel Coatings for the Protection of Brass and Bronze, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 1223–1226.
- [33] M.N. Ghazzal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂,

- (2018).
- [34] C.S.S.R. Kumar, J. Hormes, C. Leuschner, Nanofabrication towards biomedical applications, (n.d.).
- [35] J.D.A. III, R.G. Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 145 (1999) 1–44.
- [36] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3757–3778.
- [37] R. Richards, H. Bönemann, *Fabrication of Nanomaterials: Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials*, 2005.
- [38] M.T. Reetz, S.A. Quaiser, A new method for the preparation of Nanostructured Metal Clusters, *Angw.Chem Int.Engl.* 34 (1995) 4–8.
- [39] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 10 (2009) 33–56.
- [40] WAN NUR AMALINA BINTI MIOR IDRIS, Characterization of nanostructures ZnO synthesized through hydrothermal method, 2015.
- [41] J.S. Earl, D.J. Wood, S.J. Milne, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite, *J. Phys. Conf. Ser.* 26 (2006) 268–271.
- [42] L. Wang, G. Wei, C. Guo, L. Sun, Y. Sun, Y. Song, T. Yang, Z. Li, Photochemical synthesis and self-assembly of gold nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 312 (2008) 148–153.
- [43] M. Sakamoto, S. Sik Kim, H. Furusho, T. Majima, Photochemical fabrication of silver nanostructures at the solid-liquid interface using a recyclable photosensitized reduction process, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 365–372.
- [44] K.L. McGilvray, M.R. Decan, D. Wang, J.C. Scaiano, Facile photochemical synthesis of unprotected aqueous gold nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15980–15981.

- [45] E.K. Pham, R. West, Synthesis and characterization of the first transition-metal η^2 -disilene complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7871.
- [46] IMIST, Le phosphate marocain face au défi de la recherche scientifique, (2013).
- [47] O. Souheila, Graphe de liaisons hydrogène dans les composés hybrides à matrice organique, (2010).
- [48] M. BOUDRAA, Synthèse et propriétés physicochimiques de phosphates mixtes de métaux transition, (2007).
- [49] E.S. Larrea, J. L. Mesa, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, Hydrothermal synthesis, thermal, structural, spectroscopic and magnetic studies of the $\text{Mn}_{5-x}\text{Co}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x=1.25, 2, 2.5$ and 3) finite solid solution, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1686–1697.
- [50] K.H. LII, Y.B. CHEN, C.C. SU, S.L. WANG, Crystal Structure of the Tetrapolyphosphate $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 156–160.
- [51] H. BOUCHAREB, Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II, (2010) 2–93.
- [52] B. FEKIEUR, Etude des propriétés physico-chimiques et optiques du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dope aux ions de terres rares Pr^{3+} et Ce^{3+} , (2015).
- [53] R. Tisserand, Caractérisation de l'endommagement de matériaux apatitiques irradiés aux ions lourds et recuits thermiquement, 2004.
- [54] P. Aslanidis, S. Divanidis, P.J. Cox, P. Karagiannidis, Polymer and cage-type structures in silver(I) complexes with heterocyclic thiones and bridging diphosphine ligands. Crystal structures of $[\text{Ag}(\mu\text{-dppent})(\text{tHpymtH})(\text{ONO}_2)]_n$ and $[\text{Ag}_2(\mu\text{-trans-dppen})_3(\text{pymtH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, *Polyhedron.* 24 (2005) 853–863.
- [55] A. Laghzizil, M. Mekkaoui, M. Ferhat, P. Barboux, Sorption study of tribenuron-methyl onto apatite minerals, *Toxicol. Environ. Chem.* 81 (2001) 9–15.

Chapitre II : Méthodes expérimentales et techniques d'analyses

I. Techniques d'analyses pour la caractérisation des matériaux synthétisés

I.1. Introduction

Après chaque synthèse des photocatalyseurs, ils subissent une caractérisation afin de déterminer leur structure, ainsi que les propriétés optiques et électroniques en utilisant différentes techniques complémentaires présentées dans ce chapitre, telles que la diffraction des rayons X, la spectrométrie fluorescence X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB, ESEM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la spectroscopie de réflexion diffuse (DRS), la Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP), la spectrophotométrie UV-visible, le carbone organique totale (COT) et un aperçu sur la mesure de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

I.2. Analyses minéralogique (DRX)

La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre, dite "diffraction X sur poudre" est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Cette analyse est effectuée au sein de la Cité de l'Innovation de Fès « CIF » par un appareil DRX : X'PERT PRO de Panalytical.

La diffraction des rayons X est une technique non destructive pour l'analyse qualitative et quantitative des matériaux cristallins, sous forme de poudre ou de solide. Fondamentalement, la DRX est obtenue comme réflexion d'un faisceau de rayons X à partir d'une famille de plans atomiques parallèles et espacés.

De la valeur θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance inter-réticulaire de la famille de plans (hkl) correspondante (Relation de Bragg). L'échantillon est placé au centre d'un détecteur à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector). Le porte-échantillon est soumis à deux mouvements de rotation et un mouvement de translation [1]. Le domaine angulaire balayé est compris entre 5 et 120° en 2θ (angle d'incidence). La radiation $K\alpha$ de cuivre de longueur d'onde 1.540598 Å utilisée, est produite sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA.

Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plan réticulaire sont définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Où,

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (Å),

θ : Angle de diffraction.

I.3. Analyse par spectrométrie fluorescence (FRX)

La spectrométrie de la fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon, qui permet de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon, utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (oxydes, argiles, phosphates ...).

I.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Un spectromètre infrarouge est un dispositif qui permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) infrarouges absorbées par un échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. Les fréquences d'absorption dans l'infrarouge correspondent aux vibrations et aux rotations moléculaires et permettent d'identifier les groupements fonctionnels. C'est un moyen pour détecter les groupements organiques et minéraux. L'appareil utilisé est VERTEX 70.

Une investigation spectroscopique d'infrarouge est choisie pour l'estimation des interactions des groupes fonctionnels des matériaux avec les ions métalliques pour plusieurs raisons [2]:

- La technique est très sensible à la dynamique de la molécule, elle permet néanmoins de suivre très facilement les modifications apportées sur la structure du matériau
- Elle est capable d'étudier l'influence des cations métalliques à travers les fréquences vibrationnelles des fonctions mises en jeu.

Le spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où on trouve les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences.

La bande spectrale d'infrarouge IR est subdivisée en trois régions :

- **Proche IR** : 12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}
- **Moyen IR** : 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}
- **Lointain IR** : inférieur à 400 cm^{-1}

I.5. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un microscope de nouvelle génération qui permet de travailler avec des échantillons hydratés dans des conditions d'humidité relatives allant de 0% à 100%. Le développement du microscope électronique à balayage à pression contrôlée (ESEM) permet d'étendre l'utilisation de la microscopie électronique à balayage au cas des échantillons liquides. Ce dispositif utilise un faisceau d'électrons qui bombarde l'échantillon à caractériser, les interactions électrons-matières dégagent différents signaux qui sont détectés puis traités pour construire une image en fonction de l'intensité du courant électrique appliqué [3].

Ce microscope est équipé d'un analyseur EDX (Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X). En effet, les photons X émis par les atomes sont triés au niveau du détecteur, il est possible d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique. De plus, le comptage de photons en fonction de leurs énergies permet une analyse quantitative. Les spectres EDX obtenus permettent une analyse élémentaire qualitative et quantitative du métal présent dans les poudres de ZnO.

I.6. Microscopie électronique en transmission

Dans ce travail de thèse, la microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour visualiser la morphologie des photocatalyseurs et déterminer spécialement la distribution de taille, la forme ainsi que la localisation du métal noble au sein des nanoparticules. Le principe de cette technique repose sur l'interaction d'un flux d'électrons accélérés par une différence de potentiel d'environ 80 à 120 kV avec l'échantillon, cette interaction conduit à la formation d'une image. Ce microscope permet d'obtenir une résolution de 0.22 nm, de même qu'il offre de nombreux avantages tels que les informations sur l'arrangement des atomes et également sur les lignes périodiques correspondant aux plans atomiques. La taille des particules a été déterminée en utilisant le logiciel Image J en comptant la moyenne d'environ 100 nanoparticules sur les images de microscopie [4].

I.7. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis est une méthode de caractérisation pour évaluer l'absorbance d'échantillons à une certaine longueur d'onde. Cette technique est basée sur le principe de la transition électronique dans les molécules ou les atomes, qui est provoquée par l'absorption de la

lumière dans la zone visible du spectre électromagnétique (400 à 800 nm) sous excitation d'un électron de l'état fondamental vers une orbitale supérieure. En spectroscopie UV-Vis, il existe une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de l'absorbant, ce qui rend cette technique de caractérisation particulièrement intéressante pour effectuer des mesures quantitatives. Le rayonnement UV peut être séparé en trois parties par longueur d'onde, est UV-A (320 à 400 nm), UV-B (280 à 320 nm) et UV-C (200 à 280 nm) [5,6].

I.7.1. Principe

En spectroscopie UV-visible, l'absorption d'un photon d'énergie correspondante au domaine UV-visible fait passer une molécule d'un état fondamental à un état électronique excité.

Pour déterminer la teneur des ions cuivriques dans un échantillon d'une solution aqueuse, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre J.P. SELECTA, S.A. VR-2000.

La méthode spectroscopique d'absorption du rayonnement visible est basée sur l'application de la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon C l \quad (2)$$

A = Absorbance (sans unité)

l = longueur de la cuve (cm)

C = concentration de la solution (mol. L⁻¹)

ε = coefficient d'extinction spécifique (mol⁻¹.L.cm⁻¹)

I.7.2. Protocole du dosage

1. Préparer la solution à analyser ;
2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur ;
3. Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation ;
4. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la spectroscopie la solution à blanc dans notre cas c'est l'eau distillée ;
5. Mesurer l'absorbance de la solution.

Les analyses par spectroscopie UV-visible s'effectuent au sein du laboratoire d'analyses physico-chimiques et matériaux catalytiques pour l'environnement (L.C.M.E).

I.8. Spectrométrie photo électronique X (XPS)

Spectrométrie photoélectronique X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une méthode de spectrométrie photoélectronique permettant l'obtention de spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X.

Dans cette technique, l'échantillon est bombardé avec un faisceau de photoélectrons X et l'énergie cinétique du photoélectron résultant qui est émis, ou celle du photon ou de l'électron émis en raison de la relaxation, est utilisée pour déterminer l'énergie de liaison et en identifier les éléments. Les interférences dues aux niveaux d'énergie de différents éléments coïncidant présentent une certaine difficulté. Il permet de déterminer le changement de dispersion des métaux à la surface des supports, la ségrégation et l'enrichissement de surface et le changement d'état d'oxydation lorsque le catalyseur est soumis à différents traitements tels que l'oxydation, la réduction ou la réaction [7].

Le spectre d'énergie cinétique présente des pics permettant de déterminer l'énergie de liaison selon la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (3)$$

E_L : Énergie de liaison [J]

E_c : Énergie cinétique électronique [J]

h : Constante de Planck [J.s]

ν : Fréquence de radiation [s^{-1}]

On peut également déterminer la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus.

I.9. Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS)

La Spectroscopie de réflexion diffuse ou DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse (pourcentage de réflectance) à la surface d'un solide après avoir absorbé des photons incidents et de calculer son énergie de bande interdite (ou le gap : E_g). Les valeurs de la réflectance R peuvent être reliées au coefficient d'absorption du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

Pour un semi-conducteur avec un gap indirect tel que le ZnO, la valeur de l'énergie E_g peut être obtenue à partir la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^2 \quad (5)$$

Où h est la constante de Planck, ν est la fréquence de photon et B est une constante.

La courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ présente un point d'inflexion. L'intersection entre la tangente passant par ce point et l'axe des abscisses correspond exactement à la valeur d' E_g .

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible afin de déterminer leurs propriétés optiques. En effet, la connaissance du domaine d'absorption des nanoparticules est importante pour l'application photocatalytique. Cette technique est très sensible, dans plusieurs cas elle permet de valider facilement la présence ou non de certains éléments chimiques comme l'or ou l'azote [8].

I.10. Carbone organique totale (COT)

Différentes méthodes existent pour mesurer le COT. Cependant chaque méthode présente un objectif commun, oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone puis sa mesurer. Les méthodes fréquentes d'oxydation incluent l'utilisation d'agents chimiques (tels que les persulfates), la auto-combustion (généralement à l'aide d'un photocatalyseur), l'exposition à une radiation ionisante (par exemple la lumière ultraviolette), l'exposition à la chaleur ou une combinaison de ces méthodes [9].

La auto-combustion catalytique à 680 °C permet la auto-combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à auto-combustion rempli de photocatalyseur à base de platine. Comme le principe simple d'oxydation à travers le chauffage et la auto-combustion, le prétraitement ou post traitement en utilisant des agents oxydants n'est pas nécessaire. Le dioxyde de Carbone produit est ensuite détecté par un capteur Infra Rouge Non Dispersif NDIR. Le carbone total (CT) est la somme du carbone organique total (COT) et du carbone inorganique total (CIT). A noter que l'appareil ne considère pour l'CIT que les carbonates HCO_3^- et les bicarbonates H_2CO_3 , le CO_2 étant purgé de l'échantillon. Pour mesurer le CT, l'échantillon à analyser est dilué avec de l'eau déminéralisée puis injecté sur un photocatalyseur de platine dans un four à 680 °C, où il est totalement oxydé, formant du CO_2 . Le gaz formé est refroidi, séché et transporté via un gaz vecteur (air) vers le capteur NDIR. Pour mesurer l'CIT, le carbone inorganique réagit avec du l'acide H_3PO_4 libérant du CO_2 ensuite mesuré de la même manière que pour le CT. Le COT se calcule par la formule :

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (6)$$

Une courbe d'étalonnage est effectuée avec une solution en carbone organique (phtalate de potassium) à 1000 mg/l et une solution en carbone inorganique (carbone et bicarbonate de sodium) à 1000 mg/l. Les valeurs d'étalonnage (CT et CIT) sont vérifiées à chaque mesure.

I.11. Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif ou ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode qui consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude jusqu'à 8000 K. L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'état : fusion, vaporisation ou ionisation [10].

La spectrométrie d'émission est fondée sur l'analyse de photons émis par des atomes lors de leur excitation. L'énergie et l'intensité des photons émis sont liées respectivement au type d'atome et à leur concentration en se basant sur l'analyse d'un étalon aux mêmes conditions. L'utilisation d'une source plasma permet de doser pratiquement toute la classification périodique.

I.12. Surface spécifique

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Brunauer, Emmett, et Teller en 1938. La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi l'aire massique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux. La surface spécifique régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température, à partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement, il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante [11]:

$$P / [V (P_0 - P)] = [1 / (VM C)] + [(C - 1) / (VM C)] * P / P_0 \quad (7)$$

Avec

P : pression d'équilibre (KPa) ;

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (KPa) ;

V : volume de la vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p (L) ;

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L) ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié (sans dimension) ;

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V_M . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = (V_M N_A \sigma / 22.414) \quad (9)$$

Avec

S_{BET} : surface totale de l'échantillon (m^2g^{-1}) ;

N_A : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K (m^2) ;

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L).

II. Méthodes expérimentales : la synthèse des photocatalyseurs les tests photocatalytiques

Dans le cadre de ce travail de thèse, les différentes méthodes utilisées lors de ce travail seront détaillées, d'une part la synthèse des matériaux photocatalytiques et d'autre part le principe du test photocatalytique qui consiste en un suivi de la concentration d'un polluant en solution aqueuse sous illumination UV ou Visible et le protocole ainsi que les composants du système photocatalytique.

II.1. Synthèse des photocatalyseurs

II.1.1. Préparation de $Zn_{1-x}Co_xO$ par auto-combustion des solutions

La synthèse par auto-combustion présente une alternative intéressante en comparaison avec les méthodes de synthèse classiques pour l'obtention des nanoparticules dotés de diverses propriétés physiques (réfractaires, optiques, électroniques, magnétiques, catalytique...). Son intérêt se manifeste notamment dans la facilité et la rapidité de mise en œuvre, et l'économie d'énergie.

Le but c'est la synthèse de $Zn_{1-x}Co_xO$ à partir de la réaction suivante :



- Dissolution des masses de réactifs dans 30 mL d'eau distillée en commençant par urée, nitrate de zinc et nitrate de cobalt.
- Chauffage à 200 °C jusqu'à l'évaporation totale d'eau.
- Auto-combustion dans le four pendant 30 min sous 500 °C.
- Broyage après refroidissement à la température ambiante.

II.1.2. Préparation de ZnO et ZnO imprégné par le Fer

Dans cette synthèse tous les réactifs utilisés sont de bonne qualité sans autre purification. La procédure de synthèse de ZnO était comme suit : 1.75 g de Zn (CH₃COO)₂·2H₂O (Sigma-Aldrich, pureté ≥99%) a été totalement dissoute dans 50 mL d'eau bi-distillée à pH = 6.5 (solution A). Par la suite, 50 ml d'une solution aqueuse contenant 0.84 g de Na₂CO₃ (Panreac, pureté ≥99,0%) à pH = 12 (solution B) a été ajoutée sous agitation, le pH a été contrôlé à pH = 6.8 pendant 24 h de vieillissement est un gel précipité blanc s'est formé progressivement. Les précipités formés ont été centrifugés, lavés avec plusieurs portions (50 mL) d'eau bi-distillée et séchés à 100 °C pendant 12 h. Le rendement de synthèse a été estimé à 70%, sur la base du nombre de moles de Zn utilisé et de la quantité de ZnO obtenus dans le processus. Par la suite, le matériau a été calciné dans un four dans des conditions statiques, à températures de 400 °C pendant 2 h, avec une pente de 10 °C/min, les photocatalyseurs seront appelés ci-après ZnO-400. Les matériaux de ZnO dopés au fer, ont été préparés par une méthode d'imprégnation humide en utilisant le matériau ZnO-400 optimisé et des quantités choisies de Fe (NO₃)₃ 9 H₂O (Sigma-Aldrich, pureté ≥ 98%). Les photocatalyseurs préparés sont étiquetés ZnO/Fe (X%, T), où X est le pourcentage molaire nominal de fer par rapport à 100 moles de ZnO et T est la température (en degrés Celsius) à laquelle les photocatalyseurs ont été calcinés, 200 °C ou 400 °C, ou la notation (ZnO/Fe (X%, S) pour les échantillons, uniquement séché à 100 °C pendant 12 h.

II.1.3. Préparation d'hydroxyapatite (HAP)

Initialement le rejet de phosphate a été broyé et tamisé en deux fractions (63µm et 125µm), et après l'analyse par FX, il a été montré que la fraction de 63µm était plus riche en hydroxyapatite et pauvre en SiO₂. Après plusieurs tests de purification de la fraction obtenue, le procédé de dissolution/reprécipitation a été choisi en raison de son efficacité et dont le protocole est le suivant :

- La dissolution de la fraction de phosphate (63 μm) a été effectuée en introduisant 10 g de la matière brute dans 500 mL d'eau désionisée acidifiée à $\text{pH}=2$ par addition de 20 mL d'acide HNO_3 concentré (65 %), sous agitation continue pendant 3h à température ambiante.
- Après filtration, la solution récupérée contenant du calcium et des ions de phosphate a été amenée à $\text{pH} 10$ par addition d'une solution d'ammoniac concentrée (25 %). Le précipité résultant est laissé se déposer pendant 24 h, filtré et lavé cinq fois avec de l'eau désionisée en les passant sous irradiations ultrasons pour optimiser la dispersion des grains. Ensuite, le matériau obtenu a été séché dans un four à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h puis calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3h. Le composé obtenu après traitement est nommé HAP.

II.1.4. Imprégnation de ZnO sur HAP

Pour la préparation des matériaux de ZnO/HAP, le précurseur du zinc a été ajouté à 200 mL de la solution de calcium et de phosphate provenant de la dissolution de HAP et une solution concentrée de NH_4OH (25 %) a été ajoutée jusqu'à un $\text{pH}=10$ sous agitation continue à température ambiante. La quantité de précurseur ajouté noté w , tel que $w=25$ et 50 % et le matériau résultant a été nommé $w\text{Z-HAP}$. Le précipité résultant a été vieilli pendant 24 heures. Après la dispersion dans l'eau sous irradiation ultrasonore, le précipité a été filtré et lavé cinq fois avec de l'eau. Enfin, le composé a été séché dans un four à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h et calcinée à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3h.

II.2. Réacteur photocatalytique

Le photoréacteur utilise des photons provenant des lampes UV ou des lampes visibles, et diffère par des détails de construction (taille, fonctionnement batch ou continu, matériaux, etc). Le photoréacteur utilisé dans notre travail est de forme cylindrique en inox (Figure II.1), il est constitué d'une lampe UV de puissance 15 watts, avec une longueur d'onde de l'ordre de 365 nm. Au centre du cylindre, se trouve la solution à irradier préalablement mise dans un réacteur tubulaire en pyrex de volume de 400 mL. L'homogénéité de la solution est assurée par l'agitation magnétique, ainsi par l'injection d'air qui permet également le renouvellement en oxygène.

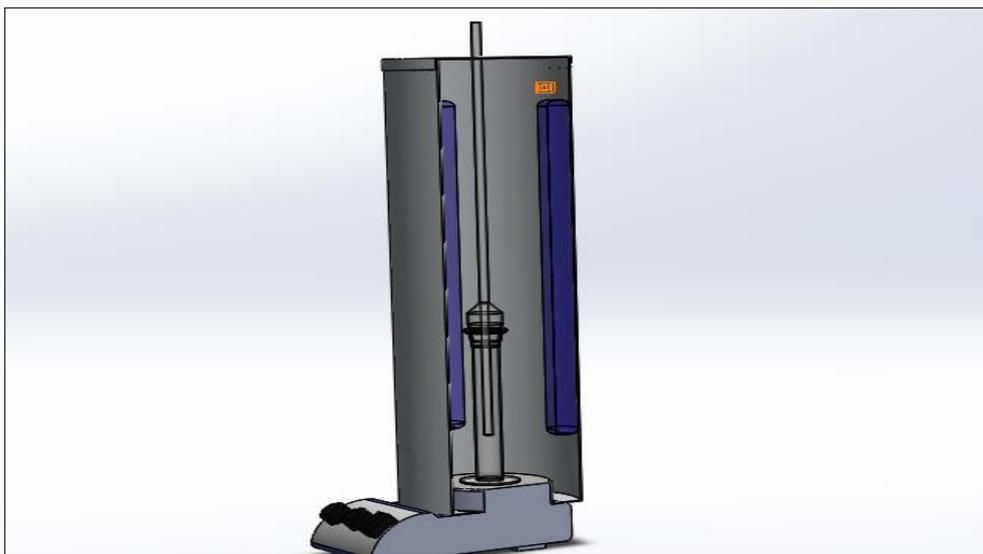


Figure II.1. Photoréacteur

La dégradation photocatalytique de la solution aqueuse de RBB de concentration initiale C_0 est effectuée dans le photoréacteur en présence d'une masse de photocatalyseur. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption sur le support solide, cette solution est agitée pendant 60 minutes dans l'obscurité. Par la suite, le mélange est irradié pendant une durée bien déterminée. Enfin, des prélèvements de 5 ml sont effectués à différents intervalles de temps, puis centrifugés dans une centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/min pendant 2 min, afin de mesurer l'absorbance par le spectrophotomètre UV-visible (J.P. SELECTA, S.A. VR-2000).

Le pourcentage de dégradation a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (11)$$

Où C_0 et C_t sont la concentration de la solution, au moment initial et au moment t , respectivement.

II.3. Molécules modèles Polluantes

II.3.1. Blue de Remazol Brillant (RBB)

Le Blue de Remazol Brillant (RBB) est l'un des colorants utilisés dans l'industrie de textile, et dont la structure est présentée dans la figure II.2. D'après la bibliographie, peu de travaux de recherche ont été effectués pour étudier la dégradation photocatalytique de ce colorant. Ce colorant crée des problèmes de contamination environnementale, par sa présence dans les effluents il libère des substances toxiques et potentiellement cancérigènes pour la biosphère aquatique.

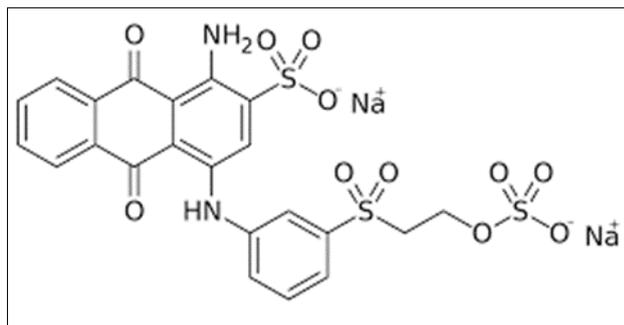


Figure II. 2. Structure de Remazol Brilliant Blue (RBB)

II.3.2. Rhodamine B (RhB)

La rhodamine B (RhB) (Figure II.3) est un colorant couramment utilisé dans les industries du papier, de la peinture et du textile. Il est très soluble dans l'eau (densité d'environ 15 g.L⁻¹), et c'est donc un polluant dangereux pour l'eau car sa toxicité peut affecter à la fois la flore et la faune aquatiques, ainsi que l'être humain en raison des caractéristiques de bioaccumulation.

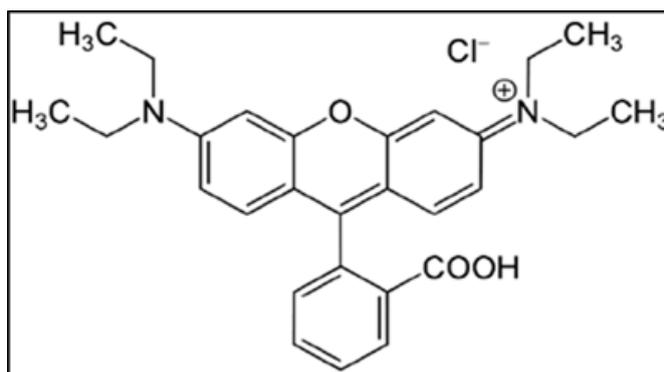


Figure II. 3. Structure de Rhodamine B (RhB)

II.3.3. Caféine (CAF)

La caféine (C₈H₁₀N₄O₂, CAF) (Figure II.4), est une substance aux propriétés psychoactives, l'alcaloïde le plus consommé, et présente en concentrations élevées dans de nombreuses espèces naturelles comme le café et les graines de cacao, dans de nombreuses boissons et produits alimentaires consommés. De plus, c'est un composé émergent toxique et persistant qui est souvent révélé dans les eaux de surface.

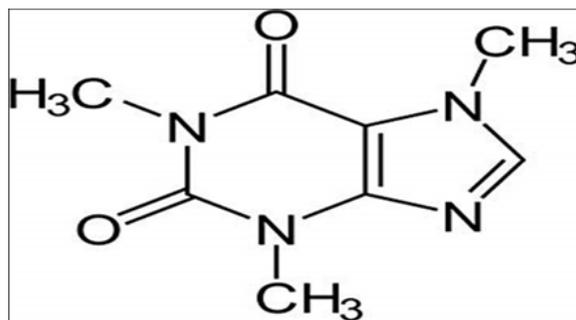


Figure II. 4. Structure de caféine (CAF)

II.4- Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le montage du photoréacteur ainsi que les précurseurs par lesquels les nanoparticules de dioxyde de zinc sont obtenues. Les techniques de caractérisation des propriétés des photocatalyseurs synthétisés en particulier la morphologie, la composition chimique et la surface spécifique et aussi les moyens d'analyses pour le suivi de l'activité photocatalytique ont été présentés.

Références

- [1] Mouaziz Soumia, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon., (2012).
- [2] A. Piccolo, F.J. Stevenson, Infrared spectra of Cu²⁺ Pb²⁺ and Ca²⁺ complexes of soil humic substances, *Geoderma*. 27 (1982) 195–208.
- [3] Iboukhoulé Hamida Ep BEKDA, Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like ((H₂O₂/Cu), 2014.
- [4] K. Tanji, J.A. Navio, J. Naja, M.C. Hidalgo, A. Chaqroune, C. Jaramillo-Páez, A. Kherbeche, Extraordinary visible photocatalytic activity of a Co_{0.2}Zn_{0.8}O system studied in the Remazol BB oxidation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 382 (2019) 111877.
- [5] S.K. Kalala, M. Senga, S. Christian, M.K. Adelin, Involvement of physicochemical parameters of the water quality of the river Lubumbashi (Katuba Bridge to downstream of the river Kafubu) Lubumbashi, Haut Katanga / DR Congo], *Int. J. Innov. Sci. Res.* 25 (2016) 141–151.
- [6] O. Assila, K. Tanji, M. Zouheir, A. Arrahli, L. Nahali, F. Zerrouq, A. Kherbeche, Adsorption Studies on the Removal of Textile Effluent over Two Natural Eco-Friendly Adsorbents, *J. Chem.* 2020 (2020) 1–13.

- [7] K. Tanji, J.A. Navio, A.N. Martín-Gómez, M.C. Hidalgo, C. Jaramillo-Páez, J. Naja, H. Hassoune, A. Kherbeche, Role of Fe(III) in aqueous solution or deposited on ZnO surface in the photoassisted degradation of rhodamine B and caffeine, *J. Chemosph.* (2019) 125009.
- [8] K. Tanji, J.A. Navio, A. Chaqroune, J. Naja, F. Puga, M.C. Hidalgo, A. Kherbeche, Fast photodegradation of rhodamine B and caffeine using ZnO-hydroxyapatite composites under UV-light illumination, *Catal. Today.* (2020).
- [9] M. Zouhier, K. Tanji, J.A. Navio, M.C. Hidalgo, C. Jaramillo-Páez, A. Kherbeche, Preparation of ZnFe₂O₄/ZnO composite: Effect of operational parameters for photocatalytic degradation of dyes under UV and visible illumination, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 390 (2020) 112305.
- [10] A. Dra, A. El Gaidoumi, K. Tanji, A. Chaouni Benabdallah, A. Taleb, A. Kherbeche, Characterization and Quantification of Heavy Metals in Oued Sebou Sediments, *Sci. World J.* 2019 (2019) 9.
- [11] C. Byl, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques, 2015.

Chapitre III : Oxydation Photocatalytique du Remazol BB sur $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$

I. Activité photocatalytique dans le visible d'un système $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ dans la réaction d'oxydation de Remazol BB

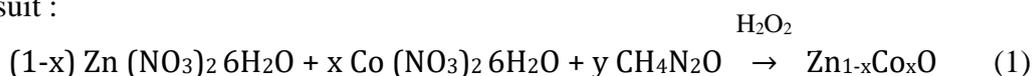
I.1-Introduction

Dans ce chapitre, nous rapportons les résultats de la dégradation photocatalytique du colorant hautement toxique RBB par du ZnO dopé au cobalt synthétisé par la méthode de auto-combustion en solution (SCM). Cette méthode consiste à une réaction chimique rapide et autonome entre des sels métalliques et un combustible organique, généralement de l'urée. L'effet des paramètres opérationnels tels que la masse du photocatalyseur, la concentration initiale du colorant, le pH et la concentration en peroxyde d'hydrogène a été étudié pour optimiser le processus permettant une dégradation maximale du RBB. De toute évidence, après la procédure de synthèse, des caractérisations structurale, texturale, morphologique et superficielle du matériau synthétisé ont été réalisées afin de pouvoir corrélérer les résultats de l'activité photocatalytique aux résultats de ses propriétés physico-chimiques.

I.2. Synthèse de nanoparticules de ZnO dopées au cobalt

La procédure SCM a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules de ZnO (NP) dopées au cobalt en utilisant comme précurseurs-réactifs $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comme carburant. La composition stœchiométrique de tous les mélanges a été calculée de telle sorte que les valences oxydantes et réductrices totales de l'oxydant et du combustible soient équilibrées et que le dégagement d'énergie soit au maximum pour chaque réaction. Les valences correspondantes utilisées pour les éléments H (I), C (IV), Co (II), Zn (II), O (-II), N (0) respectivement. Ainsi, les valences totales dans $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ devraient être contre balancées par les valences totales dans le carburant. Tous les réactifs ont été mélangés et chauffés à environ 300 °C. Avec la montée en température, les réactifs ont fondu et sont devenus opaques. Un traitement thermique supplémentaire a été effectué à 500 °C pendant 30 minutes, suivi d'un broyage.

La réaction chimique survenue lors de la synthèse de NP ZnO dopées au cobalt est décrite comme suit :



Certaines propriétés physicochimiques de ZnO dopé au cobalt synthétisé sont reportées dans le Tableau III.1. On peut constater que l'échantillon synthétisé a montré une surface relativement faible, probablement associée à la procédure de auto-combustion intrinsèque utilisée. Le composé final a été également analysé par XRF afin de déterminer le pourcentage molaire nominal de chaque élément de l'échantillon. Les résultats montrent que le produit formé est du ZnO dopé au cobalt avec un rapport molaire Co/Zn de 0.2/0.8 conforme au rapport stœchiométrique attendu de Co sur Zn utilisé. Selon ce résultat, le matériau étudié dans ce cas doit être formulé comme suit : $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$.

Tableau III. 1. Propriétés texturales et composition chimique de matériau $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	% XRF		
			Zn	Co	O
7.7	0.061	25.2	67.50	15.07	16.52

I.3. Test d'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique du photocatalyseur synthétisé $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ a été évaluée en suivant la photodégradation de la solution de colorant RBB. Tous les tests ont été effectués dans le photoréacteur cylindrique en métal conçu au laboratoire. La représentation schématique de la configuration expérimentale est représentée sur la figure III.1A avec des photographies représentant les détails du photoréacteur (figure III.1B et figure III.1C). La suspension du photocatalyseur contenant le substrat à dégrader aux concentrations étudiées est incorporée dans un tube de Pyrex cylindrique central relié par un système de pince et une tige, ce cylindre tourne sur lui-même pour que le rayonnement émis par les lampes atteigne la totalité de l'échantillon. Le réacteur est entouré de lampes UV (365 nm, 15 W, Philips), placées de manière à assurer un champ de rayonnement homogène à l'intérieur du réacteur. Le mélange réactionnel est soumis à un barbotage d'aide à l'aide d'une pompe à air, afin de maintenir la solution saturée en oxygène pendant la réaction. Une agitation est appliquée à 300 tours par minute pour assurer une suspension complète des particules du photocatalyseur.

Des tests photocatalytiques ont été effectués selon la procédure suivante : des quantités précises de photocatalyseur $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ ont été ajoutées à la solution du colorant RBB, pour chacune des concentrations initiales, ensuite le mélange est versé dans le photoréacteur.

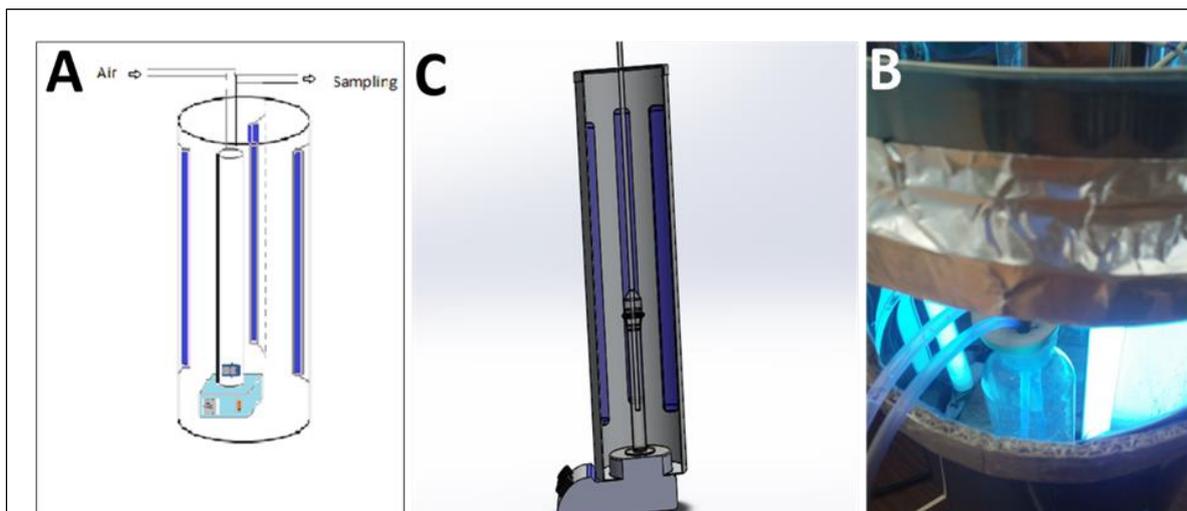


Figure III. 1. Dispositif expérimental photocatalytique

Afin d'assurer l'équilibre adsorption-désorption, le mélange du photocatalyseur et de la solution RBB a été maintenu à l'obscurité pendant 1 h avant d'allumer la lampe UV. Les échantillons ont été recueillis à un intervalle de temps bien défini, puis filtrés pour éliminer les particules en suspension. La concentration de RBB a été déterminée en mesurant l'intensité d'absorption à sa longueur d'onde d'absorption maximale de $\lambda = 595$ nm, en utilisant le spectrophotomètre.

L'effet de divers paramètres opérationnels tels que les quantités choisies de photocatalyseur (0.5, 1, 1.5 $g.L^{-1}$), le pH (3, 6, 9, 11), la concentration de colorant (20, 40, 60 $mg.L^{-1}$) et la concentration en peroxyde d'hydrogène (10^{-4} , 2.10^{-4} , 4.10^{-4} , 6.10^{-4} $mol.L^{-1}$) sur l'efficacité de la photodégradation a été étudiée. La dégradation du colorant RBB a été déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Dégradation \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100 \quad (2)$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations de RBB ($mg.L^{-1}$) à $t = 0$ min et $t > 0$ min de colorant RBB.

I.4. Caractérisation du photocatalyseur

Les caractéristiques structurelles de $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ obtenues par la technique de diffraction DRX sont illustrées à la figure III.2. Toutes les raies de diffraction sont attribuées à la structure hexagonale de la wurtzite selon la carte JCPDS n°. 36-1451. Les pics obtenus dans tous les échantillons à $2\theta \approx 30.80$, 34.22 , 35.38 , 46.70 , 54.88 , 62.02 , 67.12 et 68.23 correspondent au plan du réseau (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (201) respectivement, ce qui confirme que le matériau préparé est bien cristallisé dans la structure hexagonale de wurtzite

connue, avec un léger décalage entre les pics de la phase $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ et de la phase ZnO , ce qui confirme que le dopage est bien fait [1,2]. Le rayon de Co^{2+} (0.65 Å) étant inférieur à celui de Zn^{2+} (0.74 Å)[3], il est probable que les ions cobalt ont été dopés dans la structure de ZnO . Aucun autre pic DRX lié aux oxydes de cobalt n'est détecté, ce qui confirme que les ions cobalt ont été incorporés avec succès dans la structure de ZnO en tant que dopants [4]. Cependant, nous ne pouvons pas exclure qu'une certaine quantité de CoO_x , en dessous de la limite de détection de la technique DRX, pouvait être ségréguée soit en conséquence d'une limitation de solubilité du cobalt, soit simplement générée par la même procédure de synthèse.

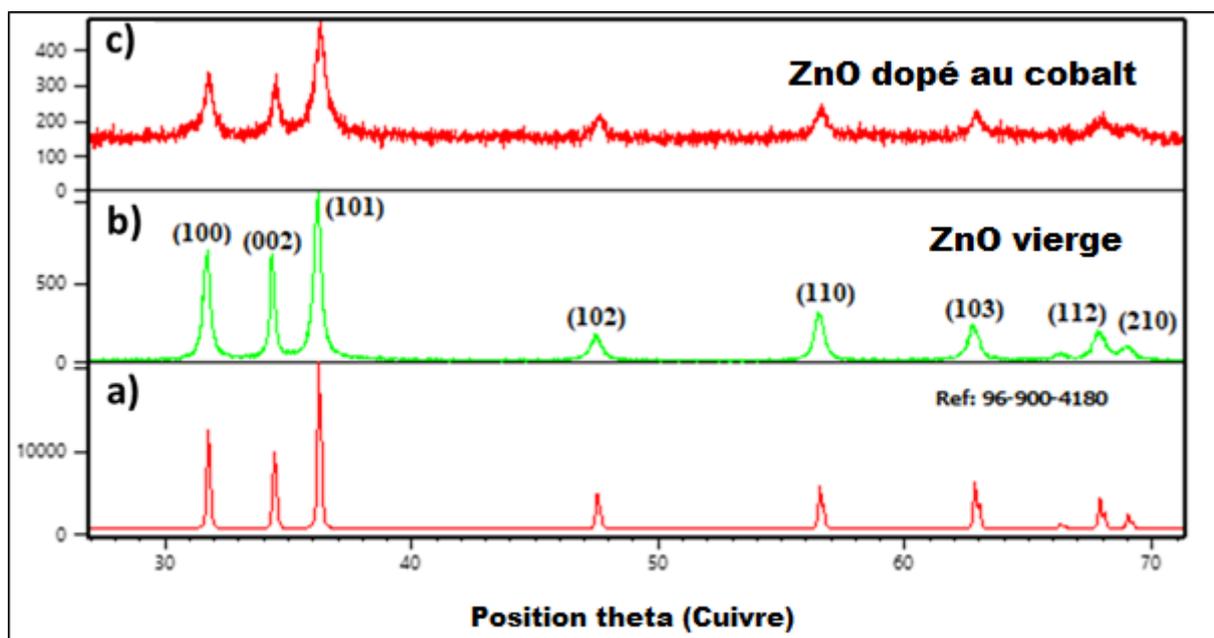


Figure III. 2. DRX des photocatalyseurs $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ (a) et de ZnO pure (b) par rapport à la référence (c)

Le spectre IRTF des nanoparticules de ZnO dopées au cobalt est présenté sur la figure III.3. La bande large dans la région d'énergie supérieure à 3500 cm^{-1} est due à la présence de la bande d'étirement et de vibration du groupe hydroxyle O-H sur le photocatalyseur [5]. La bande d'absorption observée à 1515 cm^{-1} est attribuée à l'étirement du groupe carboxyle résiduel (C=O) [6]. La bande à 2222 cm^{-1} d'absorption principale est dû à la présence de la molécule O-C-O dans l'atmosphère [7]. Tous les autres pics sont attribués aux nanoparticules de ZnO dopées au cobalt.

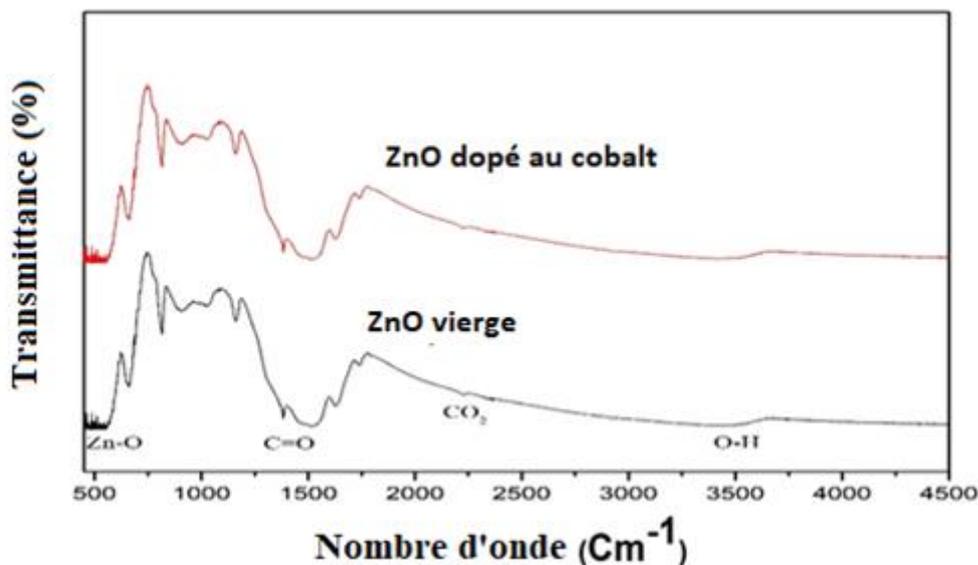


Figure III. 3. Spectre de IRTF de $Co_{0.20}Zn_{0.80}O$

Pour étudier les caractéristiques morphologiques des échantillons synthétisés, des techniques de MEB et de MET ont été utilisées. La figure III.4 montre des images de MEB sélectionnées de ZnO dopé au cobalt. Les images indiquent des tailles et des formes irrégulières de particules (figure III.4 A) pour lesquelles une distribution homogène de cobalt a été trouvée dans la cartographie (figure III.C). Une observation plus détaillée de la surface des particules a montré (figures III.4C et III.4D) que les particules sont formées regroupées par agglomération de nanorodes et de particules laminaires. Ces particules forment une structure ressemblant à des pétales floraux, à l'intérieur desquelles on a observé des formes granulaires agglomérées présentant une morphologie différente de celle observée pour le reste des particules. Une analyse cartographique de l'image reportée sur la figure III.4C indique que le cobalt est bien réparti dans la matrice de ZnO. Cependant, comme on peut le voir une zone locale (indiquée par un cercle) a été observée, dans laquelle une grande quantité de Co a été trouvée (figure III.4E) coïncidant avec une petite quantité de Zn (figure III.4F). Cette zone coïncide avec la région dans laquelle les particules granulaires quasi sphériques ont été trouvées, située à l'intérieur des particules laminaires comme des pétales. Il est intéressant de noter que ces agglomérats quasi sphériques ont une morphologie presque identique à celle observée par d'autres auteurs et associée à des particules de Co_3O_4 , nous n'excluons donc pas qu'ils puissent être dus à des granules de CoO_x [8].

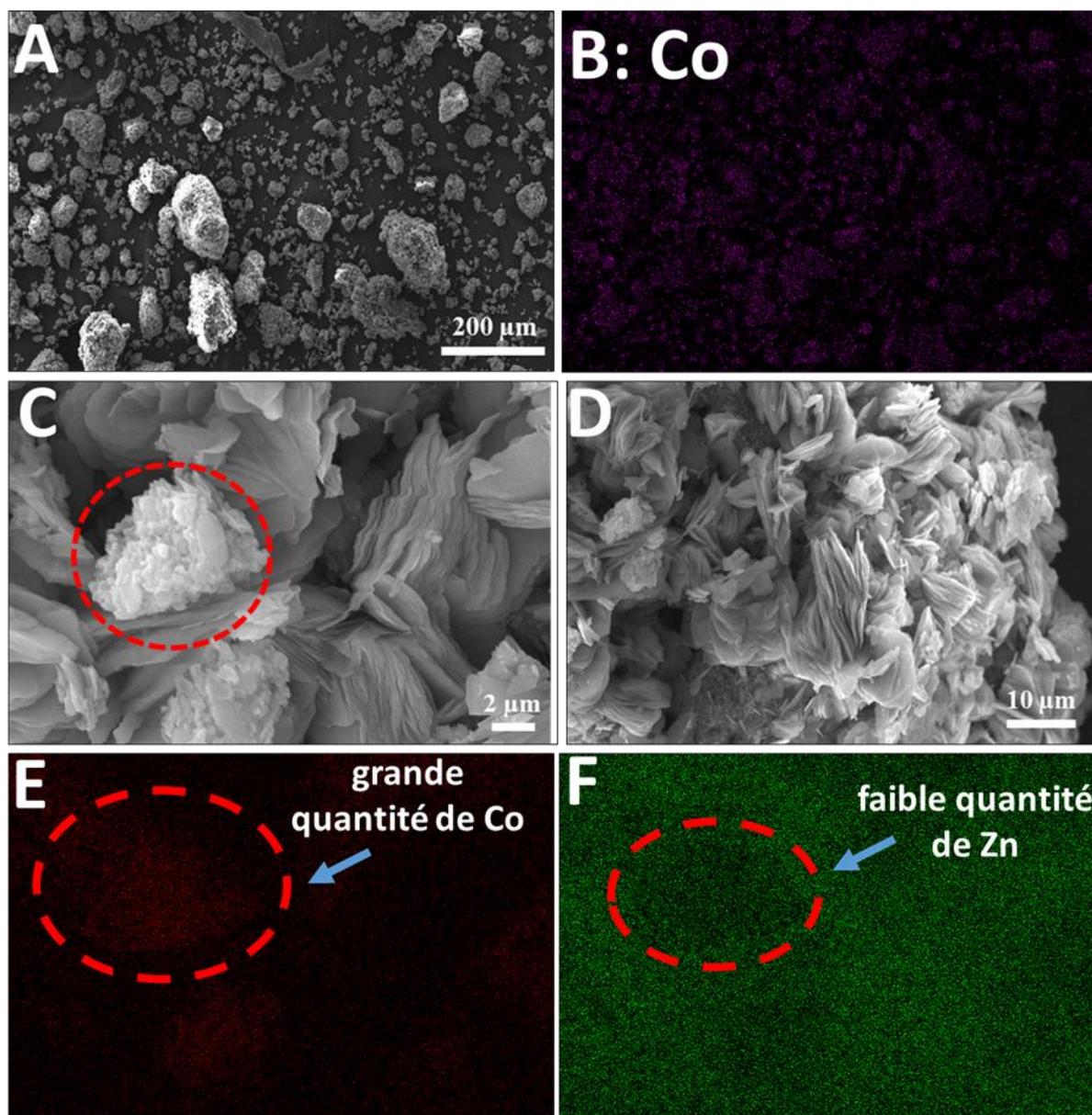


Figure III. 4. Micrographies MEB-EDX sélectionnées de ZnO dopé au cobalt

La figure III.5 présente certaines micrographies MET-STEM pour le catalyseur synthétisé. L'image de la figure III.5A présente des particules de tailles et de morphologies différentes en accord avec celles observées par MEB. Un détail de la surface de la grosse particule a montré (figure III.5B) l'inclusion d'une particule arrondie plus petite, ce qui a été détecté comme étant riche en cobalt.

En outre, les figures III.5 C et III.5 D indiquent la présence de certaines particules arrondies en contact avec des particules plus grosses qui se révèlent être enrichies en cobalt au lieu de zinc. D'après les résultats de MEB-EDX et MET-STEM, on peut en déduire que, bien que les

particules du matériau synthétisé puissent être considérées comme des NPs ZnO dopées au cobalt, une certaine quantité de cobalt est séparée de la surface des particules de $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ sous la forme CoO_x (éventuellement sous forme de Co_3O_4). Ce qui pourrait expliquer l'absence d'oxyde de cobalt sur le diffractogramme DRX, car la quantité de CoO_x est faible et pourrait être inférieure à la limite de détection du DRX.

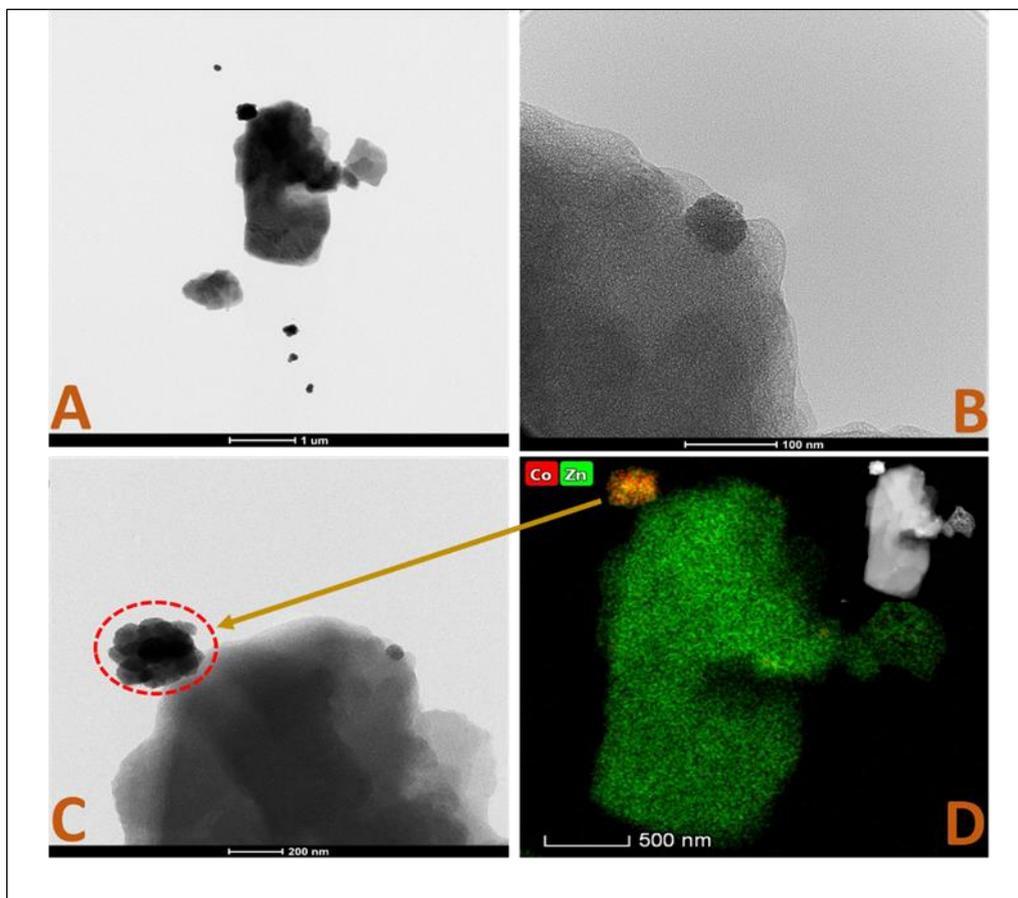


Figure III. 5. Micrographies MET sélectionnées du photocatalyseur au ZnO dopé au cobalt synthétisé

Une analyse XPS a été réalisée pour étudier la composition élémentaire de la surface ainsi que pour identifier l'état d'oxydation des éléments constitutifs à la surface du photocatalyseur. Les résultats sont présentés sur la figure III.6, qui confirment la présence des pics caractéristiques de O(1s), Zn(2p) et Co(2p) ainsi que du pic de C(1s). Dans tous les pics montrés, les bandes superposées sont déconvolutionnées en pics séparés par ajustement gaussien à l'aide du logiciel Casa.

Le pic O(1s) apparaît très symétrique étant l'énergie de la liaison qui est associée à 531.4 eV et devrait être affecté à l'oxygène de la structure de ZnO dopé au Co. Il est intéressant de noter

l'apparition de la bande d'énergie de O(1s) dans la phase de ZnO vers 530.2 eV similairement au résultat rapporté par X. Huang et al. [9] attribué à l'oxygène régulier dans le réseau $\text{Co}_{0.09}\text{Zn}_{0.91}\text{O}$.

La position des pics du niveau de base de Zn ($2p_{3/2}$) et ($2p_{1/2}$) pour le catalyseur $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ indique l'existence de Zn^{2+} dans cet échantillon. La séparation de l'énergie de spin entre Zn ($2p_{3/2}$) et ($2p_{1/2}$) des échantillons est égale à 23.1 eV, ce qui démontre que les espèces de Zn existent à l'état chimique de Zn^{2+} [10,11].

Les pics du niveau de base de Co (2p) pour le catalyseur de Co-ZnO sont centrés à 782.0 eV et 797.4 eV, correspondant respectivement à Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ et les pics de satellite correspondants sont respectivement de 785.5 eV et 803.0 eV. La séparation de l'énergie de spin entre les pics Co ($2p_{3/2}$) et Co ($2p_{1/2}$) est de 15.4 eV, suggérant l'existence de Co^{2+} et de Co^{3+} dans l'échantillon [12].

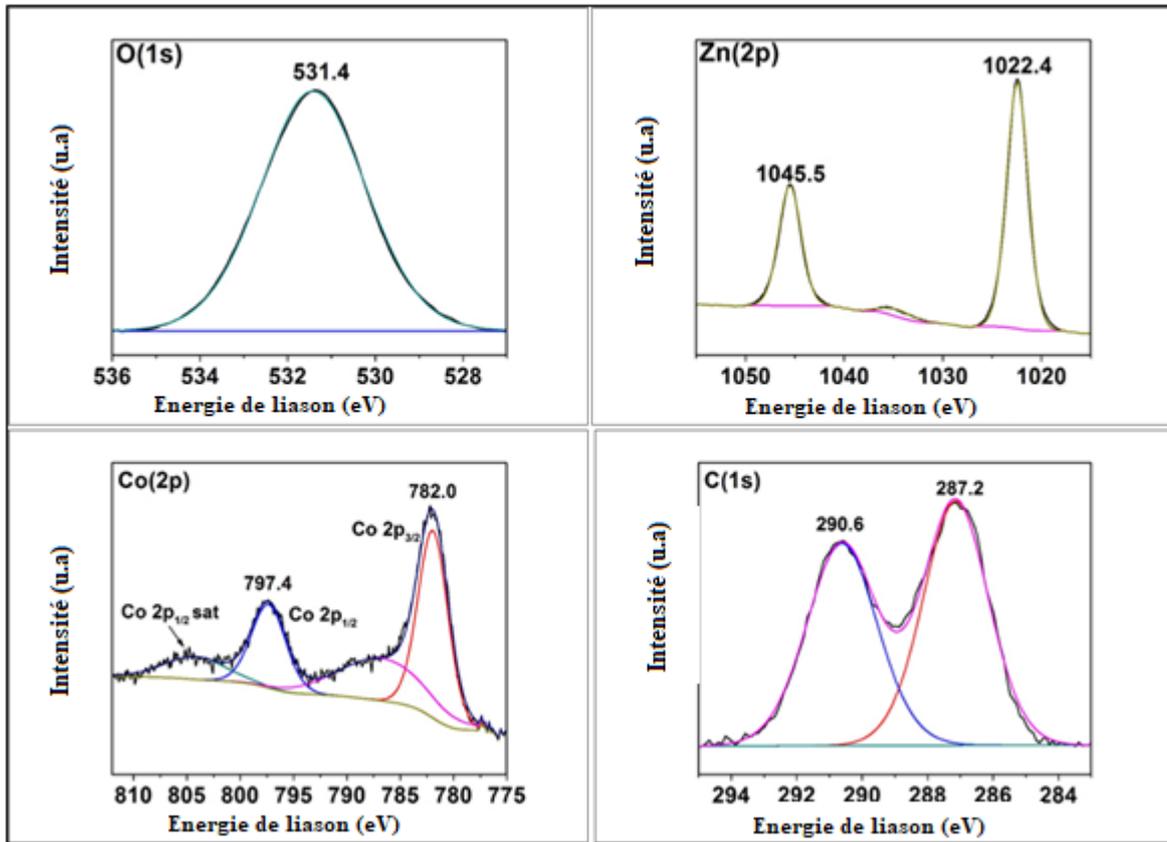


Figure III. 6. XPS de O (1 s), Zn (2p), Co (2p) et C (1 s)

Les propriétés optiques de l'échantillon de $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ ont été étudiées à partir de leurs spectres UV-vis. La figure III.7 montre le spectre d'absorption du photocatalyseur qui présente un pic

d'absorption net et dominant dans la plage UV ($\lambda < 400\text{nm}$), correspondant à la transition intrinsèque de la bande interdite du semi-conducteur liée à la structure cristalline de la wurtzite du ZnO [13].

L'énergie de la bande interdite des nanoparticules synthétisées joue un rôle important dans l'activité du photocatalyseur. Les résultats d'absorption optique du catalyseur montrent quatre bandes de gap : la première à 225 nm due au ZnO et la seconde à 310 nm correspondant à la ségrégation de CoO sur la surface du ZnO, ce qui explique la forte activité photocatalytique malgré sa petite surface spécifique [14].

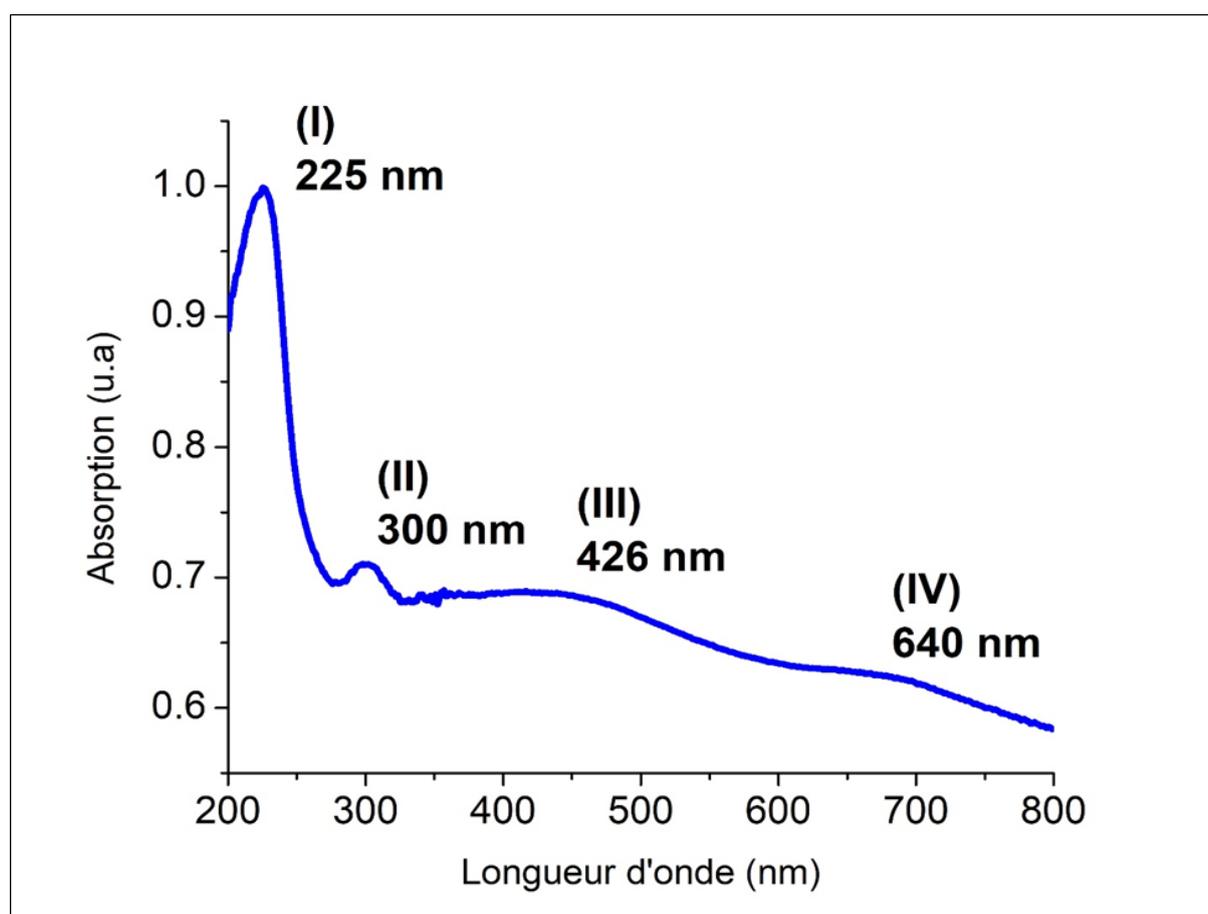


Figure III. 7. UV-vis diffuses reflectance de $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$

I.5. Photodégradation de Bleu de Remazol Brillant (RBB)

I.5.1. Cinétique de dégradation de RBB

La masse du photocatalyseur dans cet test a été fixée à 1 g.L^{-1} , à la concentration en colorant (60 mg.L^{-1}) et au pH de la solution initiale de (5.6). Avant de commencer l'étude photocatalytique, un test d'adsorption d'une heure a été réalisé sous des conditions susmentionnées. Les résultats sont reportés sur la figure III.8, une élimination lente a été observée, avec une disparition maximale de 18% après 60 minutes. Selon ce résultat, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption a été fixé à 50 minutes par la suite.

Compte tenu de la surface du photocatalyseur étudié (tableau III.1), la quantité de molécules adsorbées par gramme de photocatalyseur est limitée par la valeur de sa surface spécifique (environ $7.7\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Cependant, étant donné que le photocatalyseur a une surface spécifique relativement faible, il est intéressant de noter qu'il adsorbe un pourcentage considérable de molécules RBB. En conséquence, les résultats de l'activité photocatalytique seront limités par la faible capacité d'adsorption de l'échantillon synthétisé par rapport à sa faible surface spécifique.

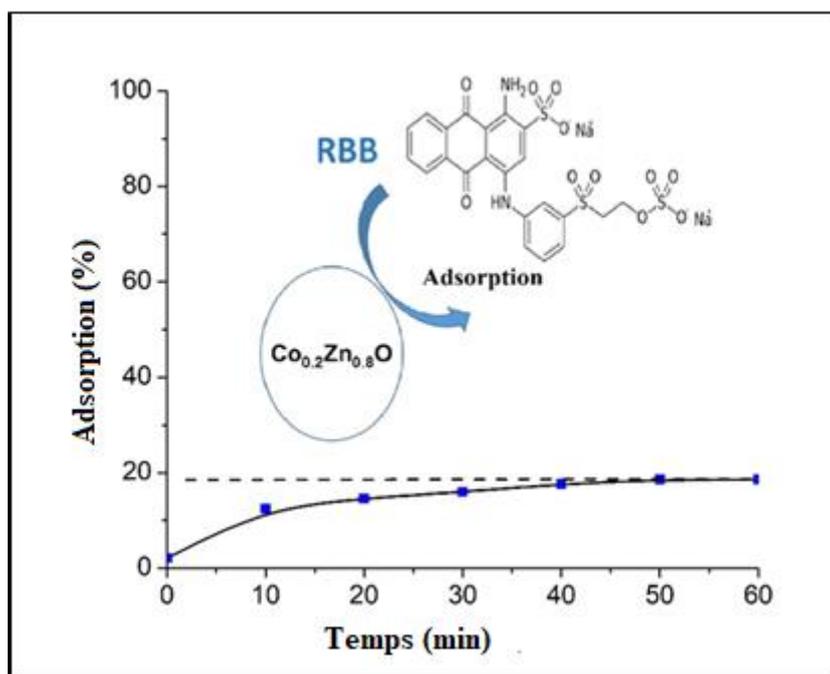


Figure III. 8. Etude d'adsorption de RBB avant irradiation en fonction du temps de contact

Sans changer les caractéristiques intrinsèques du matériau synthétisé, nous avons essayé d'étudier l'influence que d'autres paramètres du processus photocatalytique peuvent avoir sur l'optimisation de l'utilisation du photocatalyseur pour la dégradation du substrat RBB.

Dans les sections suivantes, nous rapportons les résultats obtenus de l'activité photocatalytique du matériau synthétisé dans la dégradation photocatalytique de Remazol BB en étudiant l'effet de

différents paramètres sur l'efficacité du traitement : le pH initial, la concentration initiale du colorant et concentration de peroxyde d'hydrogène.

I.5.2. Effet du pH initial

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de pH 3-11, à une concentration initiale fixe de colorant (60 mg.L^{-1}) et à une charge de photocatalyseur de 1 g.L^{-1} . Les résultats obtenus sont illustrés à la figure III.9. Comme il a été observé, le taux de décoloration du RBB augmente avec l'augmentation du pH et atteint le rendement maximal de 79% à pH 11. À l'aide d'un colorant azoïque brun acide, Sakthivel et al [15] ont observé une tendance similaire avec du ZnO vierge, ce qui suggère que cette propriété acido-basique des surfaces d'oxydes métalliques peut avoir des effets considérables pour l'activité photocatalytique. La charge du point zéro pour le ZnO dopé avec cobalt est rapportée à environ 9.0 [16], alors que pour le ZnO vierge, est d'ordre de 8.7 [17]. Ainsi, au-delà de cette valeur, la surface de ZnO est chargée négativement par adsorption d'ions hydroxydes OH^- , par conséquent, la présence de grandes quantités de ces ions négatifs sur les surfaces des particules pourrait favoriser la capacité d'adsorption des molécules cationiques, mais pourrait affecter négativement la capacité d'adsorption de molécules anioniques telles que le RBB utilisé dans ce travail (voir figure III.9). Ce résultat surprenant doit être expliqué par la forte population d'anions hydroxyle à la surface du photocatalyseur qui favorise la formation du radical OH^\bullet , qui est largement considéré comme la principale espèce oxydante responsable du processus de dégradation du colorant. En fait, Lizama et al. [18] ont également découvert que le pH 11 était la valeur optimale pour l'élimination du colorant anionique RB-19. On en déduit que la valeur du point de charge nulle d'un photocatalyseur ne doit pas toujours être considérée comme un paramètre crucial à prendre en compte dans les processus photocatalytiques.

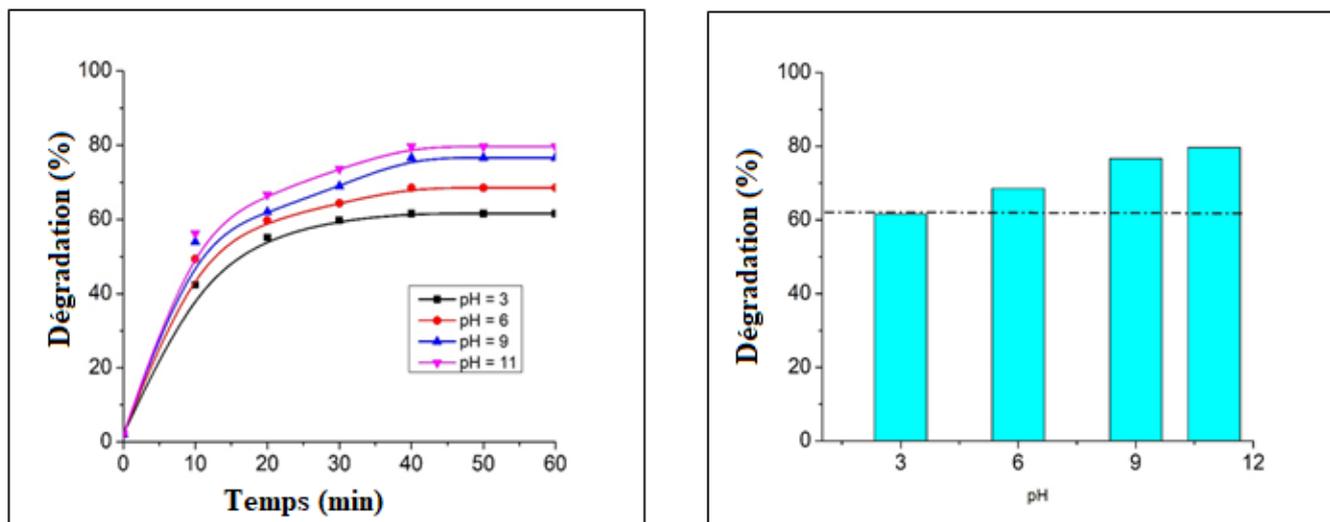


Figure III. 9. Effet de pH initial de la solution sur la photodégradation de RBB

I.5.3. Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration initiale de la solution de colorant joue un rôle essentiel dans la détermination du taux de dégradation du colorant [19]. Dans la présente étude, la concentration initiale de colorant variait de 20 mg.L^{-1} à 60 mg.L^{-1} à une masse constante de photocatalyseur de $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ de 1 g.L^{-1} et à une valeur de pH de 11. Figure III.10 montre la dépendance temporelle de la décoloration photocatalytique du colorant RBB sous plusieurs concentrations choisies. Les résultats révèlent que la concentration initiale de colorant influence légèrement l'efficacité de la dégradation. En fait, l'efficacité de la dégradation diminue lorsque la concentration initiale du colorant augmente. Par conséquent, les effets négatifs de la concentration initiale élevée du colorant sont dus à la compétition entre les molécules de colorant, l'adsorption des ions H_2O et OH^- à la surface du photocatalyseur, ce qui pourrait réduire la formation de groupes hydroxyle et par conséquent les radicaux OH^\bullet formés. De plus, la croissance de la concentration initiale de colorant inhibe la longueur du trajet des photons entrant dans la solution. De ce fait, la formation de radicaux hydroxyles pouvant attaquer les polluants diminue, ce qui conduit à une moindre efficacité de la décoloration comme rapporté par d'autres auteurs [20].

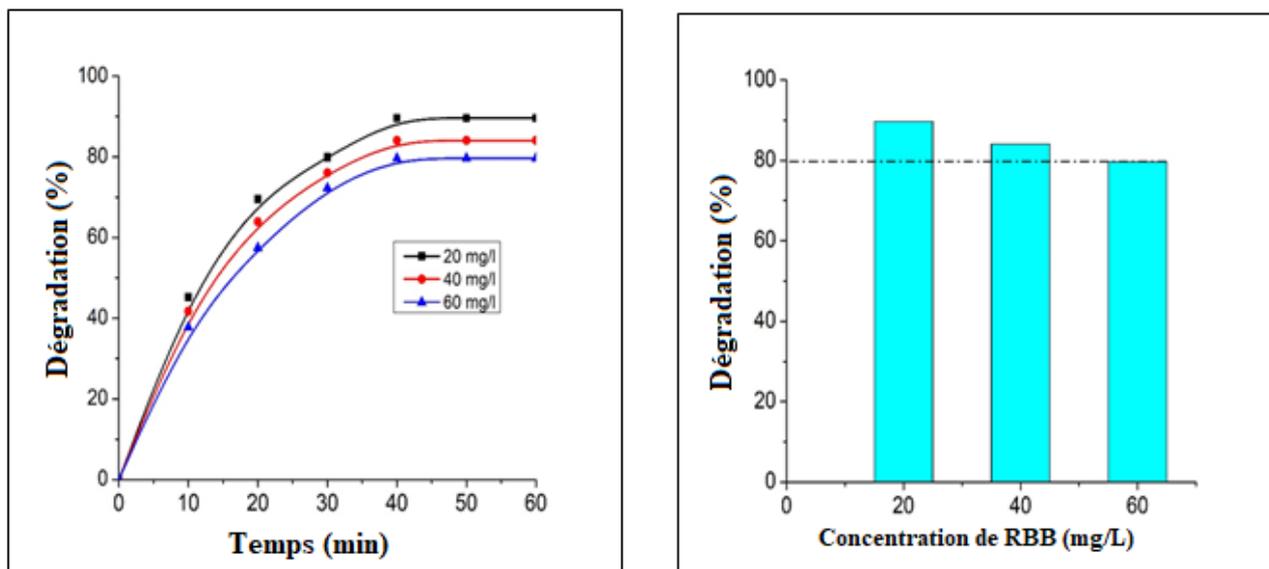


Figure III. 10. Dégradation photocatalytique du colorant RBB à différentes concentrations initiales en fonction du temps de contact

I.5.4. Effet de la masse de photocatalyseur

Afin d'étudier l'influence de la masse du photocatalyseur, une série d'expériences a été effectuée en faisant varier la masse du photocatalyseur de 0.5 à 1.5 g.L^{-1} dans une solution aqueuse à 20 mg.L^{-1} de concentration de colorant et à un pH de 11. L'effet de la masse de photocatalyseur sur le profil de dégradation photocatalytique est illustré à la figure III.11. Il est montré que les pourcentages d'élimination de RBB augmentent avec l'augmentation de la masse de photocatalyseur, qui atteint la valeur maximale de 89 % d'élimination pour une masse de photocatalyseur de 1 g.L^{-1} puis légèrement diminué pour une masse de photocatalyseur supérieure à 1.5 g.L^{-1} . À mesure que la masse de photocatalyseur $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ augmente, la capacité de matériau disponible pour recevoir des photons afin de produire des paires électrons/trous augmente, augmentant ainsi le taux de photodégradation. Cependant, au-delà de la valeur optimale, les particules solides bloquent la pénétration des photons, ce qui réduit la production de radicaux OH^{\bullet} [21]. Des études similaires ont montré que la surface effective du photocatalyseur et l'absorption de la lumière sont les principaux facteurs qui influencent le taux de dégradation lorsque la charge du photocatalyseur est inférieure à la valeur optimale [22].

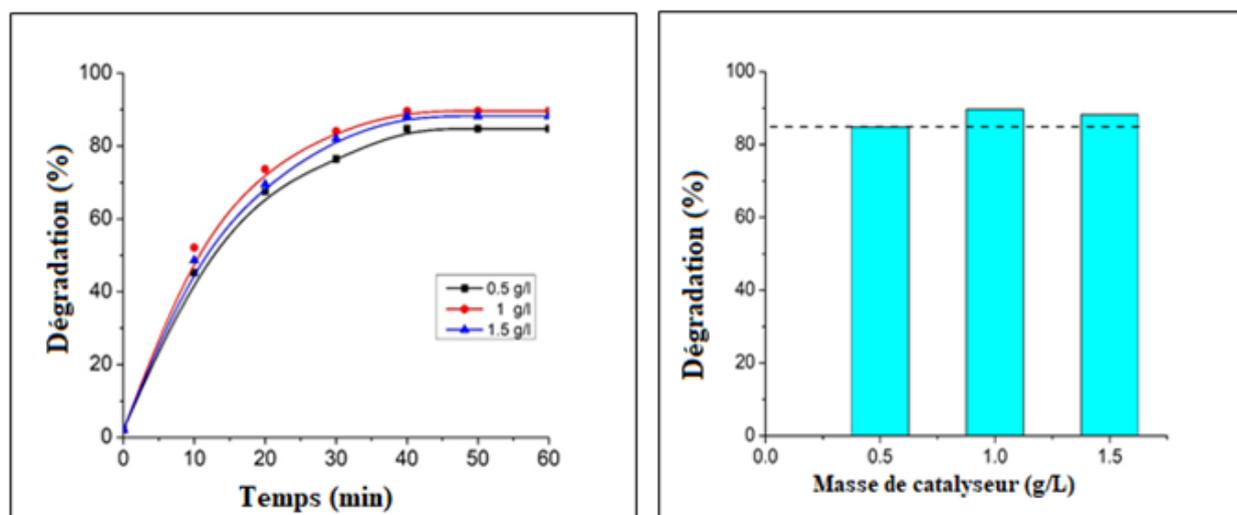
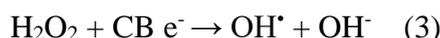


Figure III. 11. Dégradation photocatalytique du colorant RBB sur différentes masses de photocatalyseur

I.5.5. Effet de concentration de peroxyde d'hydrogène

Il est bien établi que la dégradation photocatalytique des polluants organiques dépend de leurs réactions avec les radicaux OH^\bullet [23]. En fait, H_2O_2 est largement utilisé en tant qu'accepteur d'électrons et son effet a été examiné dans plusieurs études, qui ont montré qu'il augmentait les taux de photodégradation des polluants organiques car il générerait des radicaux OH^\bullet [24]. H_2O_2 réagit avec les électrons de la bande de conduction (CB) pour produire des radicaux OH^\bullet selon l'équation de la réaction :



Dans les sections précédentes, nous avons établi que, du point de vue de l'interprétation des résultats, il semble qu'une augmentation de la population de groupes hydroxyle facilite le processus d'élimination du colorant étudié (RBB). Il semble raisonnable d'étudier, l'effet que pourrait avoir sur la dégradation de RBB, la présence de peroxyde d'hydrogène dans la réaction photocatalytique.

Dans cette section, nous rapportons les résultats de la variation des pourcentages d'élimination du RBB déterminés en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la gamme (10^{-3} - 6.10^{-3} mol.L⁻¹), à pH = 11, une concentration initiale de colorant de 20 mg.L⁻¹ et une masse de photocatalyseur de 1 g.L⁻¹. Les résultats compilés à la figure III.12 indiquent que les pourcentages d'élimination de RBB ont augmenté jusqu'à 94% avec l'augmentation de la

concentration en H_2O_2 à 4.10^{-3} M, puis ont diminué. Cela pourrait s'expliquer en considérant la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les électrons de la bande de conduction photogénérés, et l'anion radical superoxyde, conduisant respectivement à la production de radicaux hydroxyles [25,26] :



Ces réactions augmentent la réactivité vis-à-vis de l'élimination du RBB grâce à la formation d'espèces oxydantes supplémentaires et à la suppression de la recombinaison e^-/h^+ . Lorsque H_2O_2 est en excès, il réagit avec OH^\bullet , ce qui entraîne une diminution du rendement de photodégradation [27,28], comme indiqué dans les réactions suivantes :

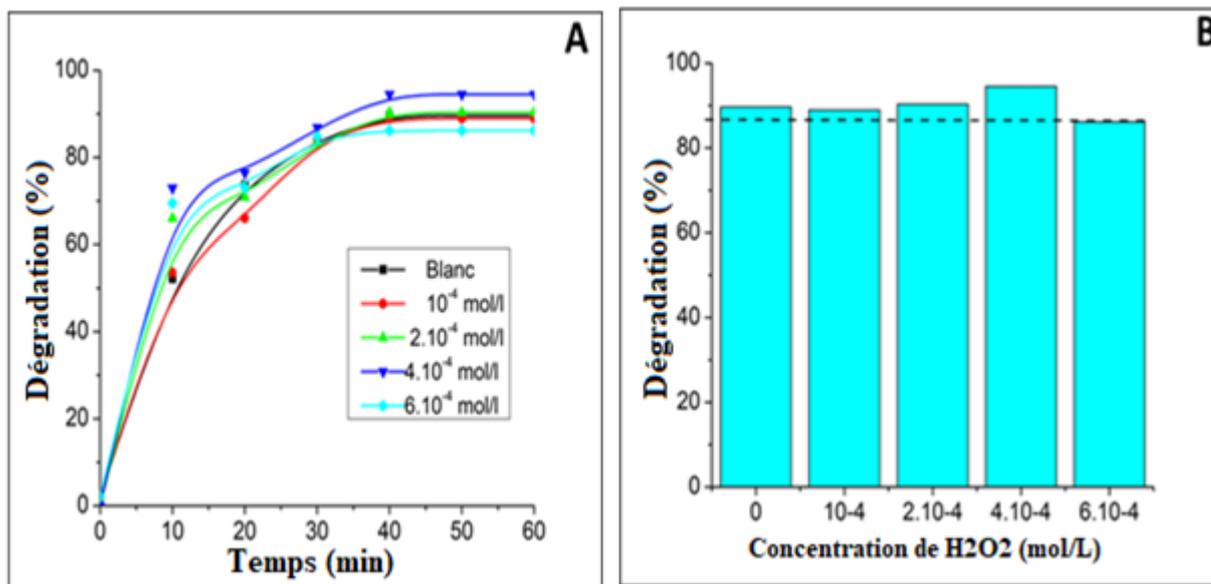
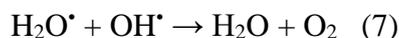


Figure III. 12. Effet de H_2O_2 sur l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps de contact

Dans tous les cas et compte tenu du peu d'amélioration obtenue en ce qui concerne le pourcentage d'élimination de la RBB en présence et en absence de H_2O_2 , on peut indiquer que, même s'il existe une amélioration évidente lorsque le peroxyde d'hydrogène est présent, cette légère amélioration ne serait pas compensée par le prix de H_2O_2 .

I.6. Évaluation photocatalytique dans des conditions d'éclairage visible

Comme mentionné ci-dessus, les propriétés d'absorption optique du photocatalyseur Co-ZnO suggèrent qu'il peut avoir une activité photocatalytique sous un éclairage visible. Afin de délimiter

La réponse dans la région UV et dans la région visible, nous avons effectué une étude de la dégradation photocatalytique du RBB dans les deux conditions d'irradiation, en gardant tous les autres paramètres opérationnels identiques. Les analyses ont été effectuées dans un réacteur discontinu (100 mL) en utilisant une lampe Osram Ultra-Vitalux (300 W) avec un spectre de rayonnement solaire comme source d'éclairage. L'intensité de la lumière UVA incidente sur la solution a été mesurée avec un photomètre PMA 2200 UVA (Solar Light Co.) d'environ. 130 W/m^2 (capteur UVA PMA2110 ; réponse spectrale 320-400 nm). Les essais photocatalytiques dans le domaine visible ont été effectués avec la même configuration en utilisant une feuille de filtre UV en polyester (Edmund Optics) montrant 99.9% d'absorbance en dessous de 390 nm. L'intensité de la lumière dans le domaine visible mesurée dans ce cas était de 140 W/m^2 (capteur photopique PMA21300 ; réponse spectrale 400-700 nm). Dans les deux cas, la concentration initiale du colorant était de 20 ppm, la masse du photocatalyseur 1 g.L^{-1} et le pH de la solution de 11. Sur la figure III.13, les résultats des pourcentages de conversion RBB sont présentés, à la fois dans la région UV (figure III.13A) et dans la région visible (figure III.13B) en utilisant les échantillons de ZnO vierge et de Co-ZnO. De même pour le cas du colorant seul en l'absence de tout photocatalyseur.

On peut voir que dans des conditions d'éclairage UV, il n'y a pas de grandes différences entre les activités photocatalytiques montrées par le ZnO vierge et le Co-ZnO. Il est vrai qu'une légère amélioration est observée pour le photocatalyseur au cobalt mais elle est minime. Cependant, il est assez intéressant de noter que l'incorporation de cobalt dans le ZnO produit une forte augmentation de l'activité photocatalytique dans la région visible, par rapport à celle observée pour le ZnO non dopé. Il est frappant de constater que le ZnO vierge présente une activité photocatalytique non négligeable dans le visible ayant une valeur de bande interdite de 3.1 eV. Cependant, ce fait peut-être expliquer sur la base de l'effet photosensibilisant exercé par le colorant qui provoque un effet synergique avec ZnO [29]. Néanmoins, le résultat le plus frappant et le plus prometteur est la forte activité photocatalytique que notre échantillon synthétisé $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ montre dans le visible et dont la reproductibilité a été prouvée par des expériences dupliquées, donnant des pourcentages de conversion RBB pouvant atteindre 90% après une heure d'éclairage dans le visible. En outre, il est intéressant de souligner que l'activité de

l'échantillon de Co-ZnO est similaire dans les deux conditions d'éclairage, c'est-à-dire qu'aucune perte d'activité n'est mise en évidence lorsque seule la lumière visible est utilisée.

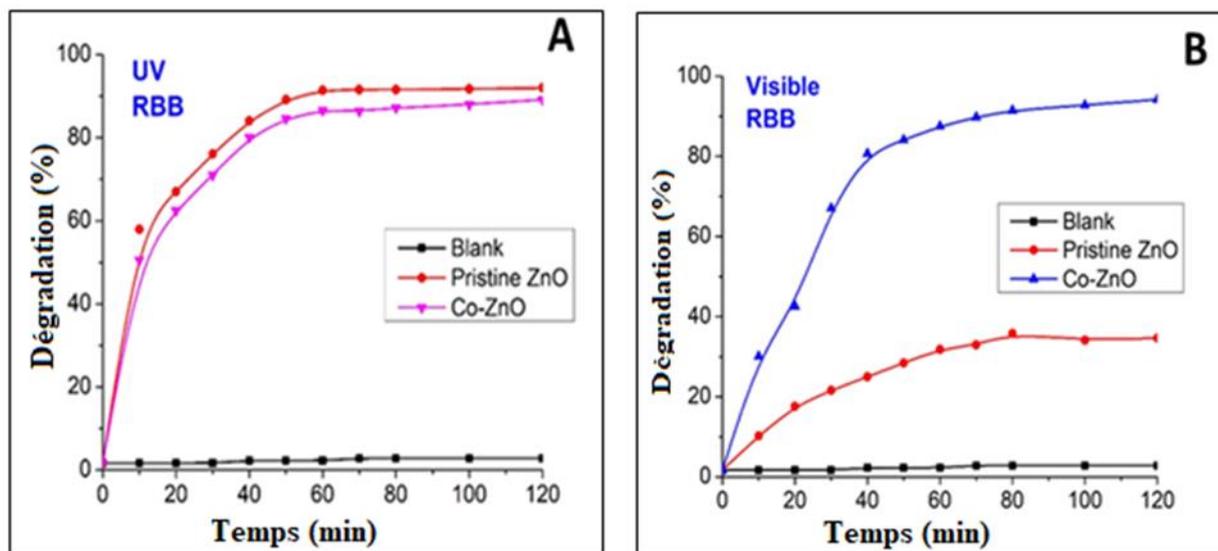


Figure III. 13. La conversion photocatalytique de RBB sous UV (A) et illumination visible (B)

I.7. Comparaison de l'efficacité du traitement avec la littérature

L'efficacité de la dégradation des nanoparticules de ZnO dopées au cobalt rapporté par certains auteurs est présentée dans le tableau III. 2 [28,30–32], dans lequel nous incluons les résultats actuels de nos travaux ainsi que les conditions permettant d'obtenir un pourcentage élevé d'élimination des colorants étudiés. Dans notre cas, en utilisant un photocatalyseur au Co-ZnO ayant une faible surface spécifique, nous obtenons un pourcentage d'élimination du RBB de 94% en moins d'une heure d'éclairage UV.

On pourrait faire valoir que l'avantage obtenu par les autres références du tableau III.2 est d'avoir étudié le photocatalyseur dans le visible et non dans l'UV. Cependant, il est prouvé que dans les études sur la dégradation du colorant, l'évaluation intrinsèque de l'activité photocatalytique du photocatalyseur testé peut être accompagnée d'un effet synergique attribué au processus de photosensibilisation du substrat. De plus, certaines études démontrent que les photocatalyseurs au Co-ZnO sont plus efficaces pour éliminer le RBB dans des conditions de lumière UV que dans des conditions de lumière solaire.

Les comparaisons. Comme on peut le constater, l'efficacité d'élimination et le temps nécessaire à chaque traitement varient en fonction de la méthode de synthèse des NP utilisées, du type de polluant et de la nature de la lumière. Toutefois, ces résultats montrent que le ZnO dopé au cobalt est un photocatalyseur efficace et prometteur, qui pourrait être utilisé pour éliminer de grandes quantités de polluants.

Tableau III. 2. Efficacité d'élimination des polluants à l'aide de ZnO : Co obtenue par d'autres études

Photocatalyseur	Méthode de synthèse	Polluant	S_{BET} (m ² /g)	Nature lumineuse	Efficacité	Reference
Co-ZnO	Hydrothermal	MO	---	UV	78 % (240 min)	[28]
Co-ZnO	Voie d'oxydation de réduction	MB	124	Visible	95.4 % (480 min)	[30]
Co-ZnO	Méthode chimique humide	RhB	---	Visible	100 % (2280 min)	[31]
Co-ZnO	Synthèse assistée par micro-ondes	MB	---	Visible	93 % (140 min)	[32]
Co-ZnO	Hydrothermal	MG	30	Visible	81 % (30 min)	[28]
Co-ZnO	Méthode de la solution de auto-combustion	RBB	7.7	UV	94 % (50 min)	Le présent travail

MO: Methyl Orange, MB: Methyl Blue, RhB: Rhodamine B, MG: Malachite Green, RBB: Remazol Brilliant Blue.

Conclusion

$Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ a été synthétisé avec succès par la méthode de la solution de auto-combustion. La caractérisation, par plusieurs techniques complémentaires, a indiqué que le cobalt était distribué de manière homogène dans le réseau de ZnO, bien qu'au niveau de la surface, on ait trouvé d'autres particules, comme des particules ségréguées attribuées à CoO_x .

La décoloration photocatalytique de RBB a été étudiée à l'aide du photocatalyseur $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$. L'étude a indiqué que la masse du photocatalyseur, la concentration initiale du colorant, les valeurs de pH et la concentration de peroxyde d'hydrogène, avaient évidemment affecté l'efficacité de la dégradation du RBB par $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$.

Les résultats précédents permettent de conclure que la méthode de auto-combustion peut être considérée comme une méthode efficace pour synthétiser $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$. De plus, ces nanoparticules ont été appliquées avec succès en tant que photocatalyseurs pour éliminer le RBB dans des solutions aqueuses sous illumination UV.

Références

- [1] N. Pushpa, M.K. Kokila, Effect of cobalt doping on structural, thermo and photoluminescent properties of ZnO nanopowders, *J. Lumin.* 190 (2017) 100–107.
- [2] S.D. Birajdar, P.P. Khirade, V.R. Bhagwat, A. V Humbe, K.M. Jadhav, Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.36$) nanoparticles synthesized by sol-gel auto auto-combustion method, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 513–526.
- [3] M. Zhong, Y. Li, Y. Hu, M. Zhu, W. Li, H. Jin, S. Wang, Y. Li, H. Zhao, Enhancement of zinc vacancies in room-temperature ferromagnetic Cr-Mn codoped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method under high pulsed magnetic field, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 823–829.
- [4] B. Dindar, A.C. Güler, Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 10 (2018) 457–466.
- [5] S. Zandi, P. Kameli, H. Salamati, H. Ahmadvand, M. Hakimi, Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 3215–3218.
- [6] R.F. Silva, M.E.. Zaniquelli, Morphology of nanometric size particulate aluminium-doped zinc oxide films, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 198–200 (2002) 551–558.
- [7] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by auto-combustion synthesis, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 697–704.
- [8] A. Zia, S. Hamid, M.F. Ehsan, S.U. Allah, M.N. Ashiq, A. Shah, Congo red photomineralization over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoTe}$ common cation nanocomposites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 20271–20279.
- [9] X. Huang, M. Zhang, Y. Qin, Y. Chen, Bead-like Co-doped ZnO with improved microwave absorption properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7789–7796.

- [10] C. Yu, K. Yang, Y. Xie, Q. Fan, J.C. Yu, Q. Shu, C. Wang, Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability, *Nanoscale*. 5 (2013) 2142–2151.
- [11] Y. Xiong, W. Xu, Z. Zhu, Q. Xue, W. Lu, D. Ding, L. Zhu, ZIF-derived porous ZnO- Co_3O_4 hollow polyhedrons heterostructure with highly enhanced ethanol detection performance, *Sensors Actuators, B Chem.* 253 (2017) 523–532.
- [12] A.C. Pradhan, T. Uyar, Morphological Control of Mesoporosity and Nanoparticles within Co_3O_4 -CuO Electrospun Nanofibers: Quantum Confinement and Visible Light Photocatalysis Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 35757–35774.
- [13] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.K. Seo, G.S. Kim, G. Khang, H.S. Shin, Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1640–1648.
- [14] N.F. Djaja, D.A. Montja, R. Saleh, The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 03 (2013) 33–41.
- [15] T. Sakai, Y. Hatano, H. Matsuda-Hirose, W. Zhang, D. Takahashi, S.K. Jeong, P.M. Elias, S. Fujiwara, Combined Benefits of a PAR2 Inhibitor and Stratum Corneum Acidification for Murine Atopic Dermatitis, *J. Invest. Dermatol.* 136 (2016) 538–541.
- [16] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan, Photocatalytic decolorization of methylene blue over $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ under visible light irradiation, *Mater. Sci. Eng. B.* 142 (2007) 121–125.
- [17] M. Valtiner, S. Borodin, G. Grundmeier, Stabilization and acidic dissolution mechanism of single-crystalline ZnO(0001) surfaces in electrolytes studied by in-situ AFM imaging and ex-situ LEED, *Langmuir*. 24 (2008) 5350–5358.
- [18] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO_2 and ZnO suspensions, *Catal. Today*. 76 (2002) 235–246.
- [19] S. Sivamani, C. Ram, M.P. Thomai, H. Venkatesan, Computational study of leading edge jet impingement cooling with a conical converging hole for blade cooling, *ASME 2017 Gas Turbine India Conf. GTINDIA 2017*. 12 (2017) 6397–6406.
- [20] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 226–232.
- [21] H. Wang, C. Xie, W. Zhang, S. Cai, Z. Yang, Y. Gui, Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 645–

652.

- [22] N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çinar, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 suspensions: Theoretical prediction of the intermediates, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 146 (2002) 189–197.
- [23] A. Nezamzadeh-Ejhi, Z. Salimi, Solar photocatalytic degradation of o-phenylenediamine by heterogeneous CuO/X zeolite catalyst, *Desalination*. 280 (2011) 281–287.
- [24] A.N. Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam, Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 306 (2009) 77–81.
- [25] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/ TiO_2 photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 53–59.
- [26] R. Wang, H. Liang, J. Hong, Z. Wang, Hydrothermal synthesis of cobalt-doped ZnS for efficient photodegradation of methylene blue, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 325 (2016) 62–67.
- [27] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O} 2/\text{Fe}^{2+}$ processes - A comparative study, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 297–303.
- [28] A.S. Manikandan, K.B. Renukadevi, K. Ravichandran, P. V Rajkumar, K. Boubaker, Enhanced photocatalytic, antibacterial and magnetic properties of ZnO nanopowders through lattice compatible cobalt doping, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 11890–11901.
- [29] C. Jaramillo-P'aez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Silver-modified ZnO highly UV-photoactive, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 356 (2018) 112–122.
- [30] G. Fan, J. Tong, F. Li, Visible-light-induced photocatalyst based on cobalt-doped zinc ferrite nanocrystals, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 13639–13647.
- [31] X. Qiu, G. Li, X. Sun, L. Li, X. Fu, Doping effects of Co^{2+} ions on ZnO nanorods and their photocatalytic properties, *Nanotechnology*. 19 (2008) 215703.
- [32] R.M. Mohamed, D. McKinney, M.W. Kadi, I.A. Mkhallid, W. Sigmund, Cobalt/zinc oxide hollow spheres: Visible light nanophotocatalysts, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2299–2305.

Chapitre IV :

**Effet du Fe (III) superficiel sur la
photodégradation de la rhodamine B et de
la caféine**

I. Rôle du Fe (III) déposé à la surface de ZnO dans la dégradation photoassistée de la rhodamine B et de la caféine

I.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'établir des conditions expérimentales permettant de comprendre le rôle du fer(III) sur la surface du ZnO, lors de son utilisation comme photocatalyseur. Pour ce faire, la surface de ZnO synthétisé précédemment, appelé ZnO-400 [1,2], a été modifiée avec deux teneurs nominales en Fe^{3+} par la méthode d'imprégnation. Ainsi, l'évolution qui suit les ions de Fe^{3+} après son incorporation à la surface du ZnO a été établie après deux traitements thermique, ce qui nous permettra de comprendre les activités photocatalytiques des échantillons testés dans les réactions d'oxydation de la rhodamine B et de la caféine.

I.2. Caractérisation

La figure IV.1 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des échantillons synthétisés, contenant la plus grande quantité de fer (5%). Comme il est observé, les échantillons imprégnés de fer et séchés à 100 °C, appelés ZnO-Fe (5%, S), présentaient des pics attribués à la phase hexagonale de la structure wurtzite de type ZnO (JCPDS n° 079-2205) ainsi qu'aux nitrates d'hydroxyde d'oxyde de fer hydraté, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_3][(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (JCPDS n° 089-6191). La figure IV.1 montre également les diagrammes de diffraction pour l'échantillon de ZnO-Fe (5%,200°C) calciné à 200 °C. Pour l'échantillon de ZnO-Fe (5%, 200°C), en plus des pics de diffraction des rayons X du ZnO, d'autres pics de faible intensité ont également été trouvés, indexés sur les plans d'oxo-(hydroxyde) fer(III) (FeOOH), selon la carte cristallographique JCPDS n° 005-0499. Plusieurs pics typiques à 2theta : 11.8° et 16.8° peuvent être indexés sur les plans (110), (200) du β -FeOOH tels que rapportés par d'autres travaux [3,4].

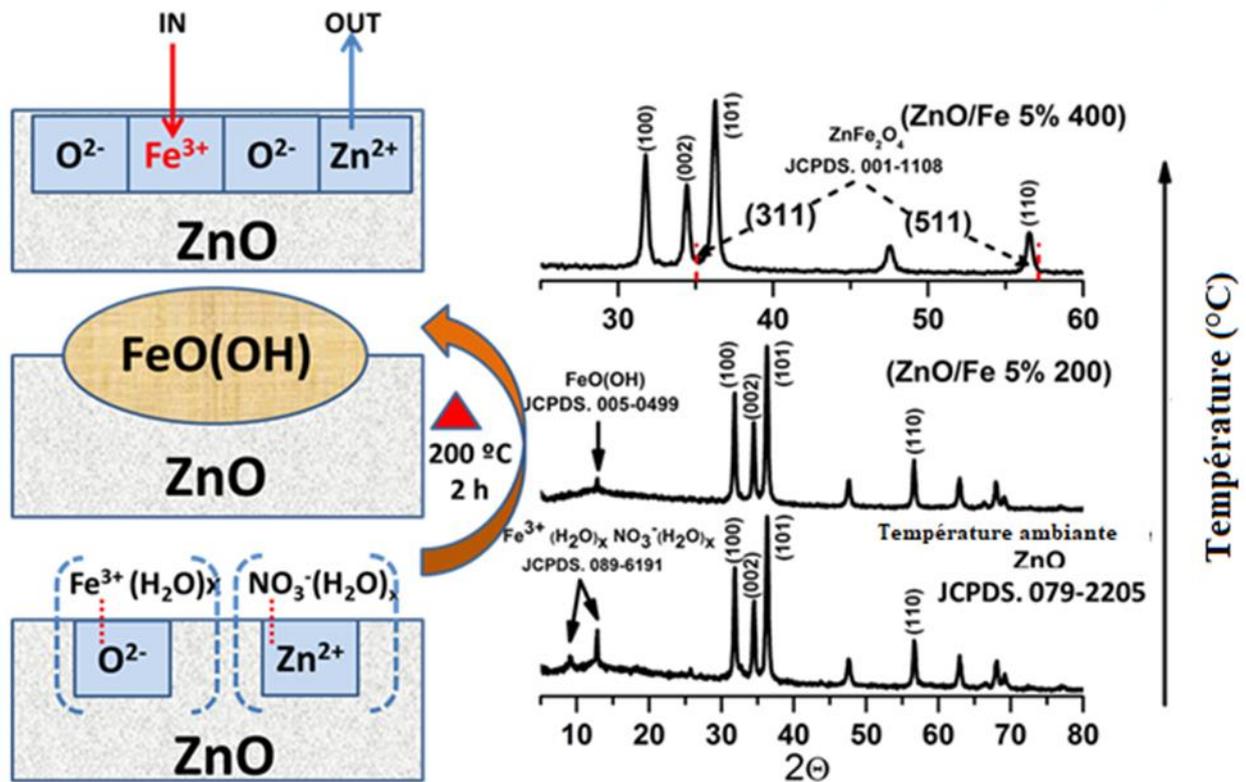


Figure IV. 1. DRX des photocatalyseurs synthétisés avec une représentation schématique de la surface de ZnO modifiée par le fer

Après la calcination de de ZnO modifiée par le fer à 400 °C pendant 2 h, les résultats de diffraction XRD (figures IV.1 et IV.2A) ont montré deux pics principaux, apparaissant comme des épaulements des pics de diffraction de (002) et (110) de ZnO, ainsi, il a été détecté des pics à $2\theta = 35.30^\circ$ et 56.71° , correspondant aux deux pics principaux (311) et (511), 100% et 70% respectivement (Sun et al.), de la structure spinelle cubique de $ZnFe_2O_4$ (JCPDS n° 001-1108, figure IV.2B) [5]. En fait, les pics de diffraction aux valeurs 2θ de 35.28° et 56.72° ont été rapportés par (Šutka et al.) [6] correspondent aux plans (311), (511) de $ZnFe_2O_4$, respectivement. La quantité de Fe(III) incorporée lors de l'imprégnation étant faible, et les pics correspondant à la phase du spinelle apparaissent comme des pics mal définis dans le diffractogramme. Cependant, l'incorporation dans la matrice de ZnO d'une quantité beaucoup plus importante de Fe(III) (20%) permet de mettre en évidence (Figure IV.2B) la formation de $ZnFe_2O_4$ et de la structure wurtzite de type ZnO.

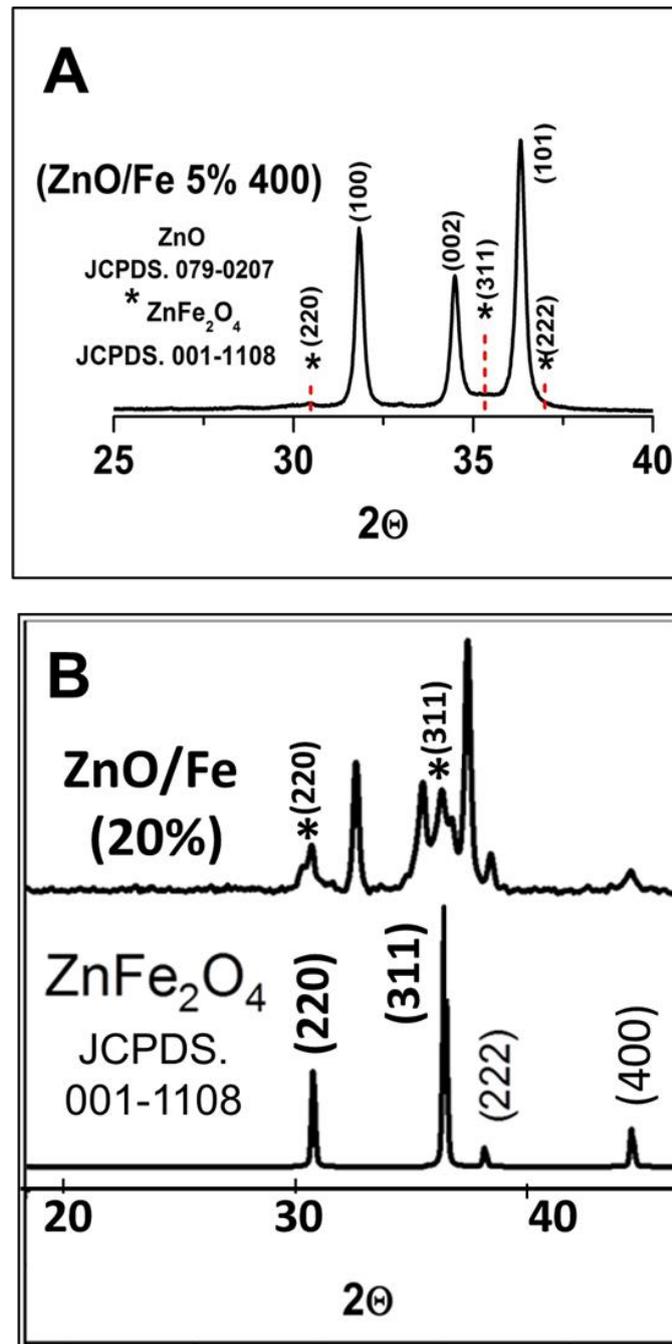


Figure IV. 2. DRX de ZnO/Fe (5%, 400 °C) (A), ZnO/Fe (20%) (B) par rapport à la référence de ZnFe₂O₄

La formation des phases β -FeOOH et ZnFe₂O₄ n'est pas surprenante. D'après les résultats publiés, il est clair d'une part que les composés de zinc jouent un rôle important dans la formation de la phase β -FeOOH [3] et d'autre part que la phase ZnFe₂O₄ est formée par interaction de ZnO et β -FeOOH à une température relativement basse égale à 400 °C [6].

La composition chimique élémentaire a été étudiée par XRF, ZnO/Fe choisi (X%, 200 °C) en tant qu'échantillons représentatifs. Les résultats de XRF rassemblés dans le tableau IV.1 indiquent que, lorsque le pourcentage molaire de fer augmente, la teneur en fer des échantillons augmente.

Tableau IV. 1. Composition chimique des échantillons de ZnO modifiés par du fer déterminé par les techniques de XRF et XPS

Echantillons	XRF (%)			Composition par XPS (%)			
	Zn	Fe	O	Zn(2p)	Fe(2p)	O(1s)	C(1s)
ZnO/Fe (1%, 200°C)	83.45	0.54	15.98	-	-	-	-
ZnO/Fe (5%, 200°C)	80.70	2.64	16.63	45.30	4.80	46.37	3.54
ZnO/Fe (5%, 400°C)	-	-	-	49.40	4.90	43.20	2.50

Afin d'étudier les compositions chimiques et les états d'oxydation des éléments à la surface des photocatalyseurs, la technique de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été utilisée, les résultats correspondants sont illustrés sur les figures IV.3 et IV.4. Dans les spectres XPS, des éléments O, Zn, Fe et C ont été observés, et aucun autre élément n'a été détecté, ce qui concorde avec les résultats de la XRF.

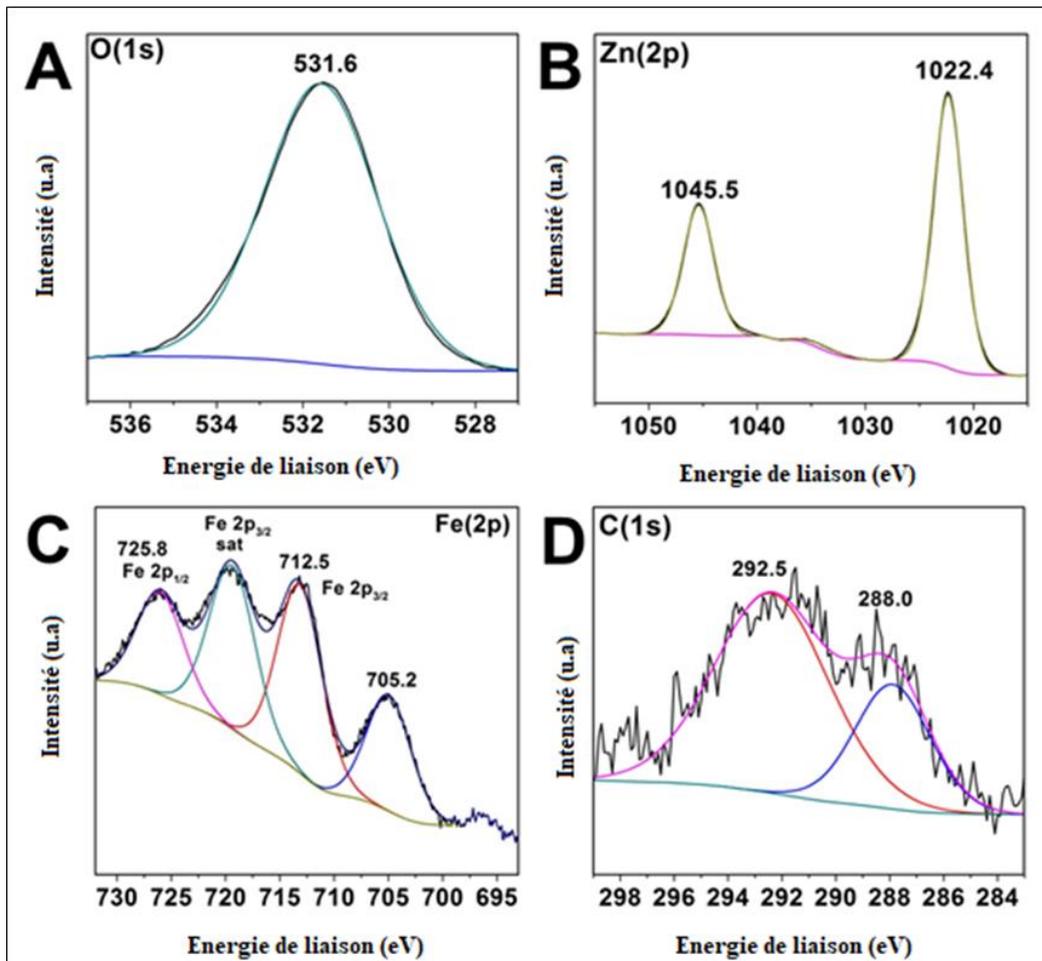


Figure IV. 3. Spectres XPS de la surface de l'échantillon de ZnO/Fe (5%, 200°C)

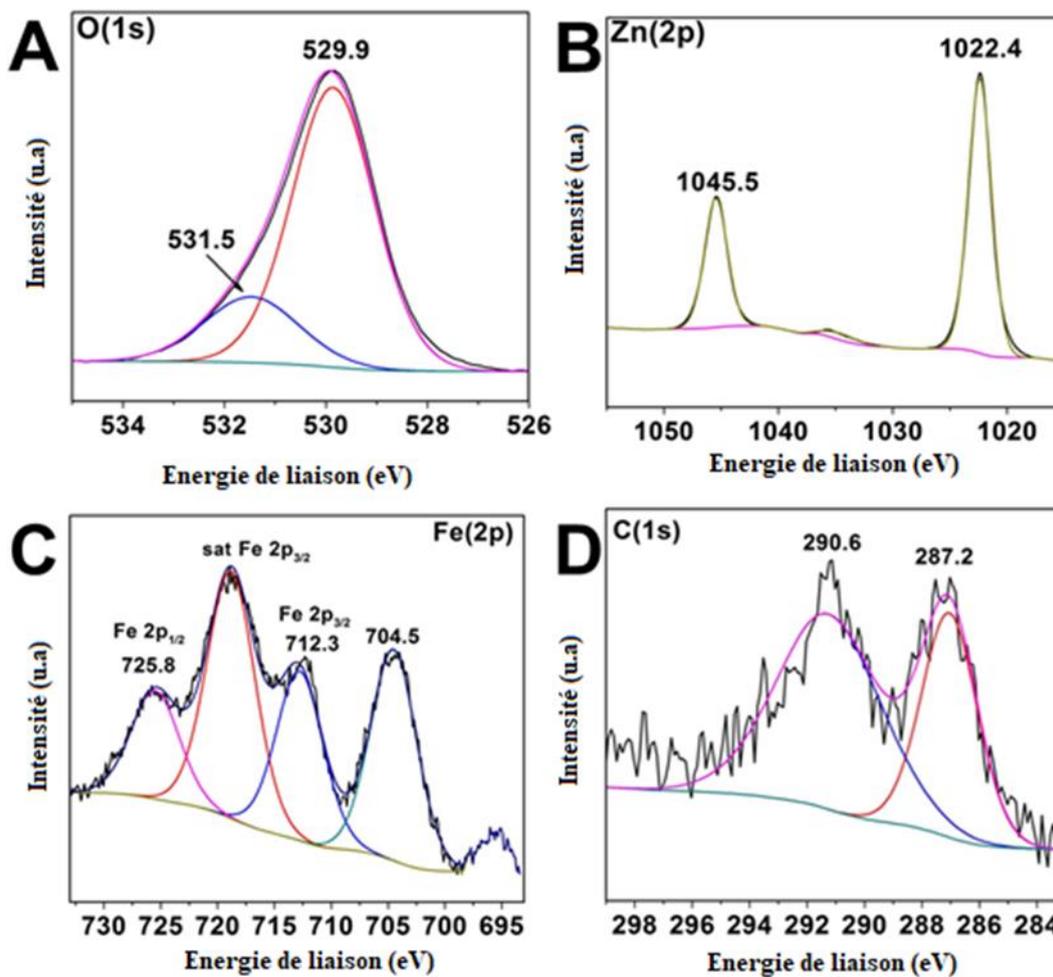


Figure IV. 4. Spectres XPS de la surface de l'échantillon de ZnO/Fe (5%, 400 °C)

Les spectres XPS de O (1s) des échantillons de ZnO-Fe (5%, T) calcinés à 200 °C (Fig. IV.3A) ou à 400 °C (Fig. IV.4A) présentent des profils différents. Ainsi, la région O (1s) de l'échantillon calciné à 200 °C ne présente qu'un seul pic, plus ou moins symétrique, centrée à 531.6 eV, le pic O (1s) de l'échantillon calciné à 400 °C peut être déconvolué en deux pics à 529.9 eV et 531.5 eV. Le pic de O (1s) à 531.5 ± 0.1 eV apparaissant dans les deux échantillons peut être attribué à l'oxygène lié au zinc sous forme de Zn-O. Le pic apparaissant à une énergie de liaison inférieure peut être attribué aux ions O_2^- dans les régions superficielles déficientes en oxygène [7], cette affectation est effectuée en supposant que l'énergie de liaison du pic O (1s) à environ 531.6 eV est attribuée à l'espèce O_2 dans le ZnO [8,9]. Bien que dans l'échantillon calciné à 200 °C, le pic des O (1s) semble moins symétrique et centré à 531.6 eV, mais cette symétrie apparente pourrait masquer d'autres pics internes, dont 530.6 eV et 531.9 eV, attribués à l'oxygène du réseau ZnO et aux groupes hydroxyles superficiels, respectivement [9]. Nous avons préféré de conserver le

meilleur ajustement de ce pic proposé par le programme Casa-XPS sans introduire de nouvelles contributions. Cependant, nous n'excluons pas plusieurs autres contributions générant un profil symétrique après l'ajustement, tel qu'il a été rassemblé dans un travail précédent [10] dans lequel l'apparition d'un pic très symétrique de O (1s) peut être de plusieurs pics d'oxygène supplémentaires attribués à différentes espèces, y compris l'oxygène adsorbé, l'oxygène des espèces d'hydroxyle, le carbonate, etc. En fait, dans un article récent, le pic de O (1s) pour le β -FeOOH a été ajusté de quatre pics à 532.9, 530.2, 531.2 et 532.2, correspondant à de l'eau adsorbée par O₂. L'existence de groupes OH et O₂ de surface suggère que Fe (III) était principalement à l'état de β -FeOOH. Pour les deux échantillons, les spectres déconvolués de Zn (2p) (figures IV.3B et IV.4B) indiquaient la présence de Zn(2p_{3/2}) et de Zn(2p_{1/2}) aux énergies de liaison de 1022.4 et 1044.5eV respectivement, confirmant l'existence de Zn²⁺ comme indiqué précédemment pour ZnO [1,11]. La présence de pics de C (1s) peut être attribuée au CO₂ adsorbé à la surface des échantillons.

Les spectres XPS pour la région Fe (2p) des deux échantillons ZnO/Fe (5%, 200 °C) et ZnO/Fe (5%, 400 °C) sont présentés sur les figures IV.3C et IV.4C, montrant deux pics pour l'énergie de liaison pour Fe (2p_{3/2}) et Fe (2p_{1/2}) de 712.4 ± 0,1 eV et 725.8 eV, respectivement. En outre, des pics satellites ont été également observés, résultats du filtrage par transfert de charge attribué à la présence de Fe à l'état d'oxydation (III) [12,13]. Ces résultats ont confirmé les pics caractéristiques de Fe³⁺ [14–16]. Les pics à 710.8 eV et 724.4 eV, respectivement, ont été attribués aux pics de Fe (2p_{3/2}) et Fe (2p_{1/2}) en phase α -Fe₂O₃ [17]. Dans le présent travail, l'énergie de la liaison pour les deux pics de Fe (2p) apparaît à des valeurs supérieures à celles rapportées pour Fe³⁺ dans α -Fe₂O₃ [17] et proche a des valeurs trouvées pour Fe³⁺ dans β -FeOOH [18] ou en phases ZnFe₂O₄ [19]. En résumé, bien que nous ne puissions attribuer la présence de Fe³⁺, sans équivoque, à l'existence de β -FeOOH (dans un échantillon calciné à 200 °C) ou à ZnFe₂O₄ (dans un échantillon calciné à 400 °C), nous écartons néanmoins l'existence de α -Fe₂O₃.

En examinant la composition chimique à la surface des échantillons par XPS (tableau IV.1). Les échantillons sélectionnés ZnO/Fe (5%, 200 °C) et ZnO/Fe (5%, 400 °C), montrés que le rapport Zn/O pour le ZnO/Fe (5%, 200) est proche de 1, toutefois, pour le ZnO/Fe (5%, 400 °C) est légèrement supérieur à 1 celui indiquant un enrichissement en Zn. Dans tous les cas, les pourcentages atomiques de fer dans les deux échantillons sont plus ou moins identiques, ce qui indique que la teneur en fer des deux échantillons est pratiquement égale. En fait, compte tenu de

la composition atomique élémentaire de la surface, le rapport molaire Fe/Zn est supérieur (environ 0.12) à celui correspondant au contenu molaire nominal (0.05), indiquant ainsi que le fer est situé de préférence à la surface de ZnO.

Le spectre d'absorption UV d'échantillons de ZnO vierge et de ZnO modifié au Fe ont été enregistrés et sont présentés sur la Figure. IV.5. Dans le domaine visible, tous les échantillons de ZnO modifiés avec Fe^{3+} ont présenté des absorptions dans la zone de 400 à 600 nm, et l'absorption augmente non seulement avec la teneur nominale en fer incorporé, mais également, avec une teneur nominale fixe, et une augmentation de température de calcination. Il est intéressant de noter que l'échantillon ayant la plus grande capacité d'absorption dans le domaine visible est ZnO/Fe (5%, 200 °C) suivi de ZnO/Fe (5%, 400 °C), ce fait pourrait être lié aux différentes réponses d'absorption optique dans le visible entre les hétérojonctions ZnO/ β -FeOOH et ZnO/ZnFe₂O₄.

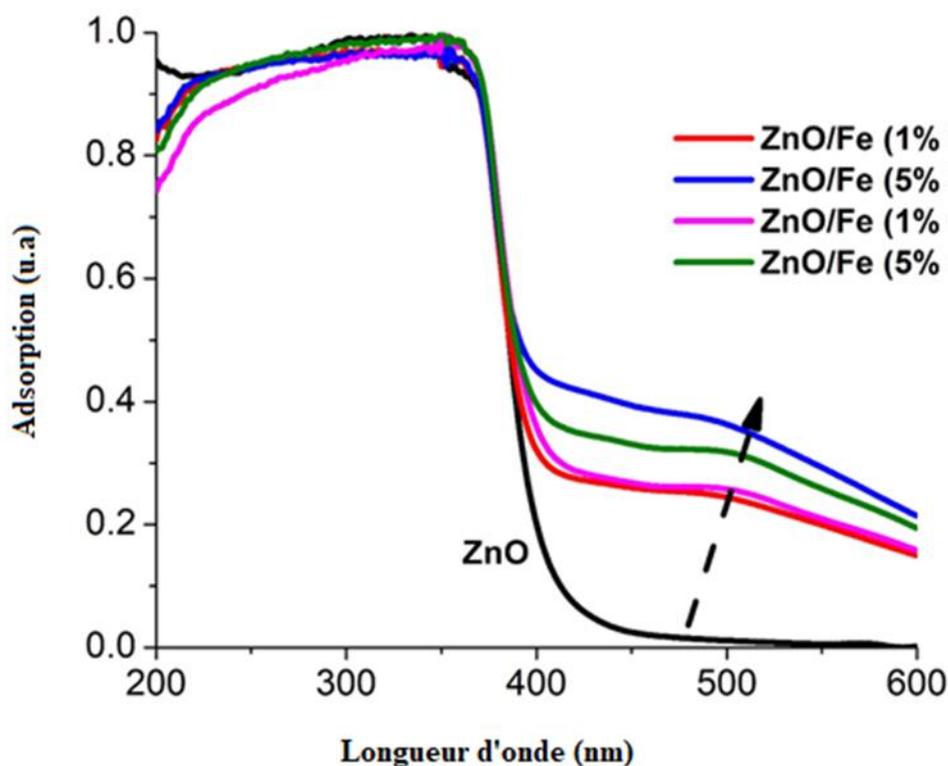


Figure IV. 5. Spectres de DRS du ZnO et ZnO modifiés par Fe

II. Activités photocatalytiques des échantillons synthétisés

L'activité photocatalytique des échantillons préparés a été évaluée par la photodégradation de la rhodamine B (RhB) et de la caféine CAF sous deux conditions d'illumination (UV et visible). Cependant, avant de présenter les résultats des activités photocatalytiques des échantillons préparés, nous présentons les résultats obtenus lors de l'illumination des deux substrats en phase homogène en présence d'espèces Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} . Ainsi, la quantité requise de Fe^{3+} ou de Fe^{2+} pour obtenir des solutions à 0.01 M de fer a été ajoutée à 100 mL de chaque substrat indépendant et éclairée par irradiation UV sous le barbotage d'oxygène.

II.1. Dégradation photochimique de rhodamine B et de caféine dans les solutions aqueuses de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Dans une première série d'expériences, les spectres d'absorption UV-vis de deux solutions aqueuses indépendantes de RhB (10 ppm) ou de CAF (40 ppm) ont été mesurés après le barbotage continu d'oxygène dans l'obscurité pendant 30 minutes. Aucune variation significative n'a été observée dans les pics maximum d'absorption de RhB ou de la caféine dans tous les cas. Ensuite, les deux solutions indépendantes ont été illuminées dans l'UV et les spectres d'absorption ont été enregistrés à des intervalles de temps différents. Les spectres originaux des deux solutions aqueuses indépendantes de RhB ou de CAF n'ont subi aucune modification sous le barbotage d'oxygène et l'irradiation UV, confirmant la stabilité photochimique de ces deux substrats.

Dans une deuxième série d'expériences, deux portions indépendantes de solutions aqueuses de RhB ou de CAF ont été maintenues sous un barbotage d'oxygène dans l'obscurité, puis des solutions de concentration 0.01 M en ions Fe^{3+} ont été ajoutées. Les spectres UV-vis correspondants ont été enregistrés au bout de 20 minutes dans l'obscurité et sous flux continu d'oxygène, sont illustrés à la Fig. IV.6A (pour RhB) et à la Fig. IV.7A (pour CAF). Comme on peut constater, la solution aqueuse d'ions Fe^{3+} (expérience à blanc) conduit à l'apparition d'une bande d'absorption autour de 290 nm, alors que l'absorption maximale de RhB à 554 nm et de la caféine à 272 nm reste inchangée.

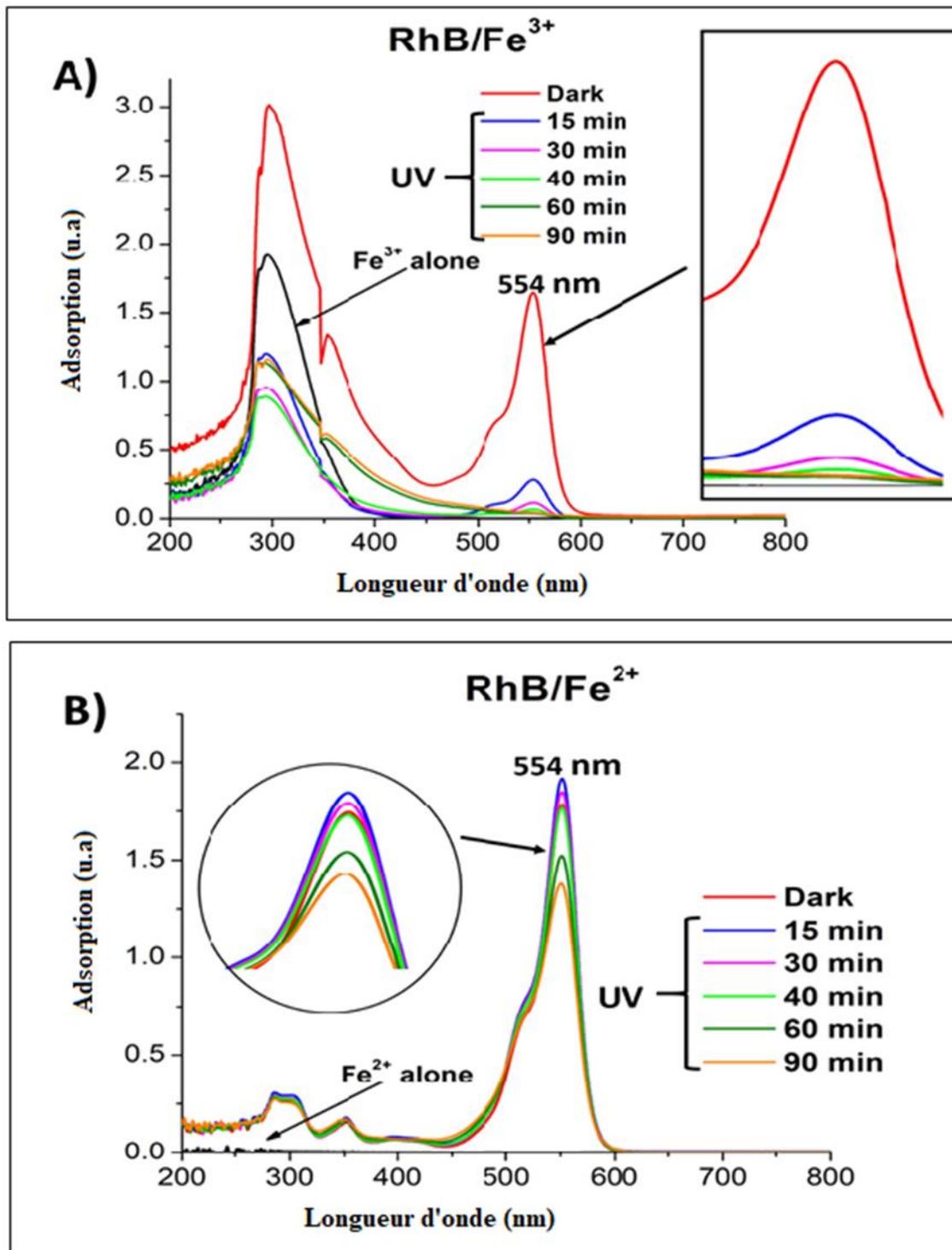


Figure IV. 6. Spectres UV-vis d'une solution aqueuse de rhodamine B (RhB) lors de l'ajout de A) Fe³⁺ et B) Fe²⁺

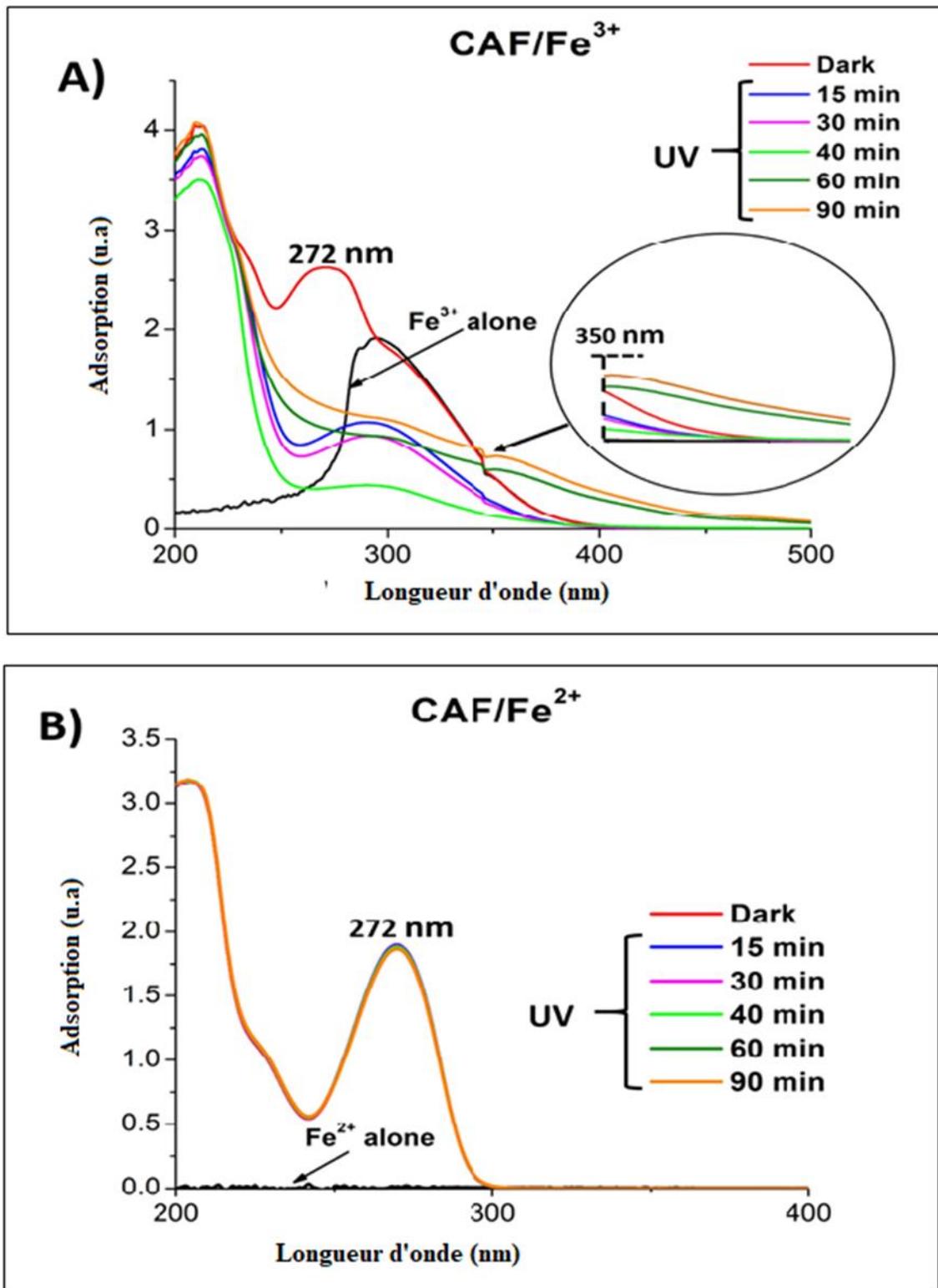


Figure IV. 7. Spectres UV-vis d'une solution aqueuse de la caféine (CAF) lors de l'ajout de A) Fe³⁺ et B) Fe²⁺

Comme on peut l'observer sur la figure IV.6A, le pic d'absorption à 554 nm, caractéristique du groupement chromophore RhB, diminue progressivement avec l'augmentation du temps d'éclairage UV, même la contribution de la bande à 521 nm devient moins évidente. Après 90 min d'éclairage, le COT a été mesuré, ce qui a donné un pourcentage de minéralisation d'environ 53%. Ce processus photochimique résulte de l'apport d'un probable complexe photoactif, formé par le RhB en tant que ligand et les cations Fe^{3+} du milieu. Pour CAF, en présence de Fe^{3+} , la formation d'un complexe photoactif doit également être produite car, sous illumination UV, on observe une diminution progressive du pic maximum d'absorption à 272 nm de caféine (Fig. IV.7A). Cependant, avec l'augmentation du temps d'éclairage UV (60 et 90 min), on peut observer l'apparition de nouvelles bandes d'absorption supérieures à 350 nm et les associer à de nouveaux sous-produits issus de la dégradation photoassistée de la caféine par Fe^{3+} .

En ce qui concerne les mêmes expériences mais en présence de Fe^{2+} , il est intéressant de noter que dans le cas du RhB- Fe^{2+} sous barbotage continu d'oxygène et éclairage UV, seule une légère diminution du pic d'absorption à 554 nm est observée après un temps d'éclairage (figure IV.6B), alors que, dans le cas de la caféine- Fe^{2+} , le profil UV-visible est resté inchangé (Fig. IV.7B).

Nos résultats doivent être expliqués dans le scénario d'interactions possibles entre les substrats choisis et les cations Fe^{3+} ou Fe^{2+} et les conséquences que les éventuels complexes photoactifs ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)-substrat pourraient avoir sur la dégradation de la rhodamine B ou de la caféine. Ainsi, dans un article récent, il a été signalé que le Fe^{3+} aqueux présentait des activités photochimiques importantes sous un éclairage de lumière solaire simulé et que les rôles de différentes espèces de Fe^{3+} dans la photodégradation du bisphénol A étaient discutés [20]. De même, il existe plusieurs travaux liés à la formation de complexes Fe^{2+} caféine [21–24] ou de complexes Fe^{3+} rhodamine B [25–27]. D'après nos résultats, il est évident que Fe^{3+} en solution aqueuse de rhodamine B ou de caféine joue un rôle important dans la dégradation photoassistée des deux substrats, étant plus significatif pour la dégradation photochimique de la rhodamine B que pour la caféine (Figures IV.6 et IV.7).

En ce qui concerne le mécanisme de dégradation photochimique de la rhodamine B ou de la caféine en présence de solutions aqueuses oxygénées de Fe^{3+} , nous proposons les voies mécanistiques schématisées à la figure IV.8. On peut donc envisager deux manières différentes. Le mécanisme a impliqué que la rhodamine B agit en tant que photosensibilisateur, transférant des électrons de son état excité à Fe^{3+} , et le convertir en une espèce Fe^{2+} . Ce dernier

en présence de O_2 , transfère son électron au dioxygène générant des radicaux $O_2^{\cdot-}$. Ces radicaux $O_2^{\cdot-}$ peuvent attaquer les molécules de rhodamine B, ce qui entraînant sa dégradation. Alternativement, les radicaux $O_2^{\cdot-}$ peuvent générer des radicaux hydroxyles qui contribuent également à la dégradation de la rhodamine B.

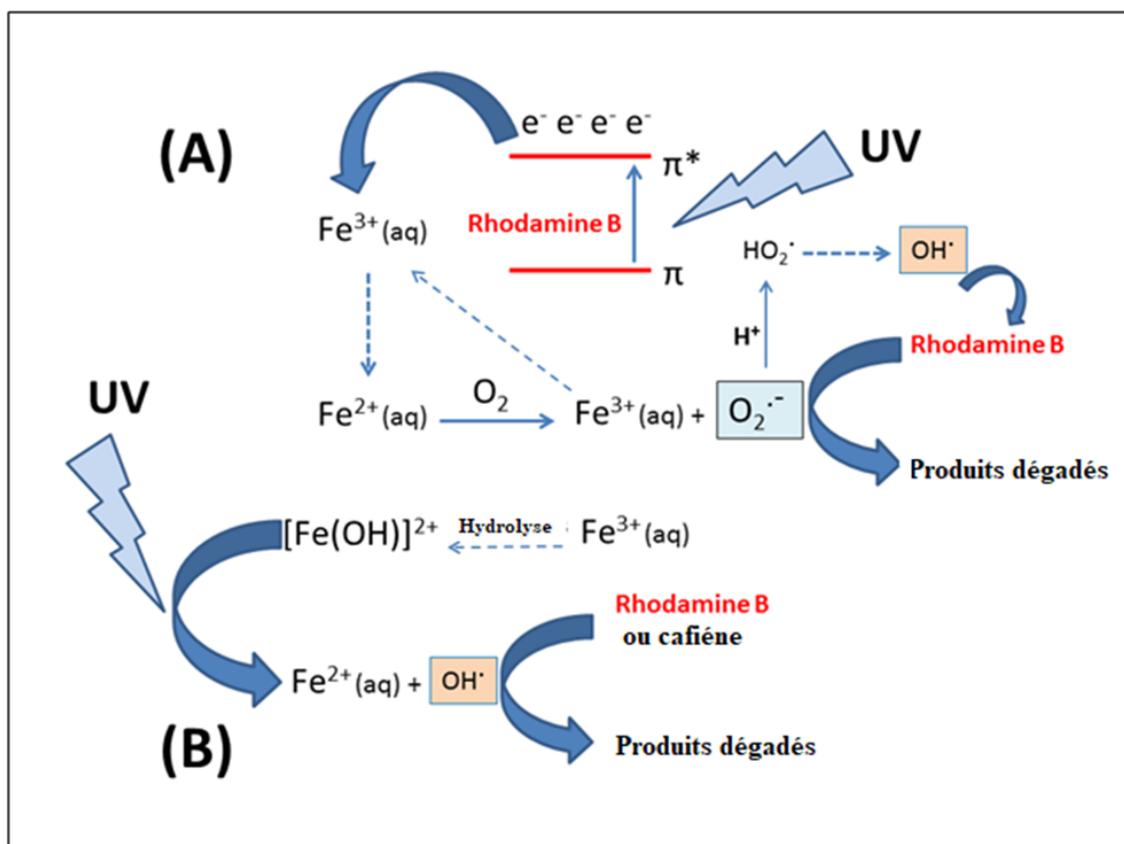


Figure IV. 8. Mécanismes schématiques proposées pour expliquer la dégradation photochimique homogène de la rhodamine B et de la caféine dans des solutions aqueuses des ions Fe^{3+}

Le mécanisme B implique le rôle de Fe^{3+} hydrolysé, sous illumination UV, peut transférer des électrons à des groupes hydroxyle afin de générer des radicaux hydroxyle, responsables de la dégradation de la rhodamine B ou de la caféine.

Dans le cas de la rhodamine B dans une solution aqueuse de Fe^{2+} , une dégradation relativement faible a pu être associée au transfert d'électrons de l'état excité de la rhodamine B à l'espèce dioxygène donnant des radicaux $O_2^{\cdot-}$. Ce processus ne se produit pas dans le cas de la caféine et par conséquent il empêche sa dégradation en présence de Fe^{2+} .

II.2. Dégradation photocatalytique de la rhodamine B et de la caféine à l'aide de ZnO modifié par Fe³⁺

La stabilité chimique et photochimique du ZnO non dopé a été étudiée, car le ZnO est un matériau connu pour subir souvent des processus de lixiviation dans des solutions aqueuses. La spectrométrie d'émission atomique avec plasma ICP (technique AES) a été utilisée pour réaliser une étude programmée analysant la solubilité partielle du ZnO (lixiviation des cations Zn²⁺) ainsi que sa photostabilité. Dans ce contexte, dans une suspension aqueuse à 1 g/L de ZnO, il a été déterminé : i) la quantité de zinc présente dans l'eau avant l'incorporation de ZnO (0.01 ppm) : ii) la quantité de zinc après un barbotage continu d'oxygène (en présence de ZnO) dans l'obscurité (7.97 ppm), et iii) la quantité de zinc après 2 h d'éclairage UV, sous barbotage continu d'oxygène (7.90 ppm). Ces résultats montrent une perte de zinc, qui doit être associée à la solubilité partielle de ZnO à la valeur de pH de 5.5. Cependant, comme l'indiquent nos résultats, aucune perte de zinc supplémentaire n'a été observée lors de la formation de bulles d'oxygène dans l'obscurité et/ou sous un éclairage UV prolongé sous un barbotage d'oxygène continu, ce qui indique une bonne photostabilité du ZnO synthétisé.

La dégradation photocatalytique de RhB et de CAF a été testée à l'aide des trois systèmes préparés à base de ZnO modifié par incorporation du Fe³⁺. La figure IV.9 décrit la conversion photocatalytique de RhB en utilisant les systèmes synthétisés dans deux conditions d'éclairage. Comme on peut constater (figure IV.9 A), sous éclairage UV, les trois échantillons testés (ZnO vierge et ZnO/Fe (X%, D) présentaient plus ou moins le même profil avec une conversion pratique de 100% en 30 min). En même temps, on a obtenu des degrés de minéralisation élevés (85%) pour les trois échantillons (tableau IV.2). L'absence de différences entre les trois échantillons est étonnamment surprenante car d'après les résultats de la figure IV.6A, nous nous attendions à un bénéfice attribué à la libération de Fe³⁺ de la surface de ZnO dans le milieu, comme nous l'avons déjà expliqué dans la section précédente. Toutefois, l'absence d'amélioration pourrait s'expliquer que lors des processus photocatalytiques, il se produit une lixiviation simultanée de Zn²⁺, dont les lacunes (rayon ionique de Zn²⁺ est de 0.74) pourraient être occupées par des espèces de Fe³⁺ (rayon ionique de 0.64 Å).

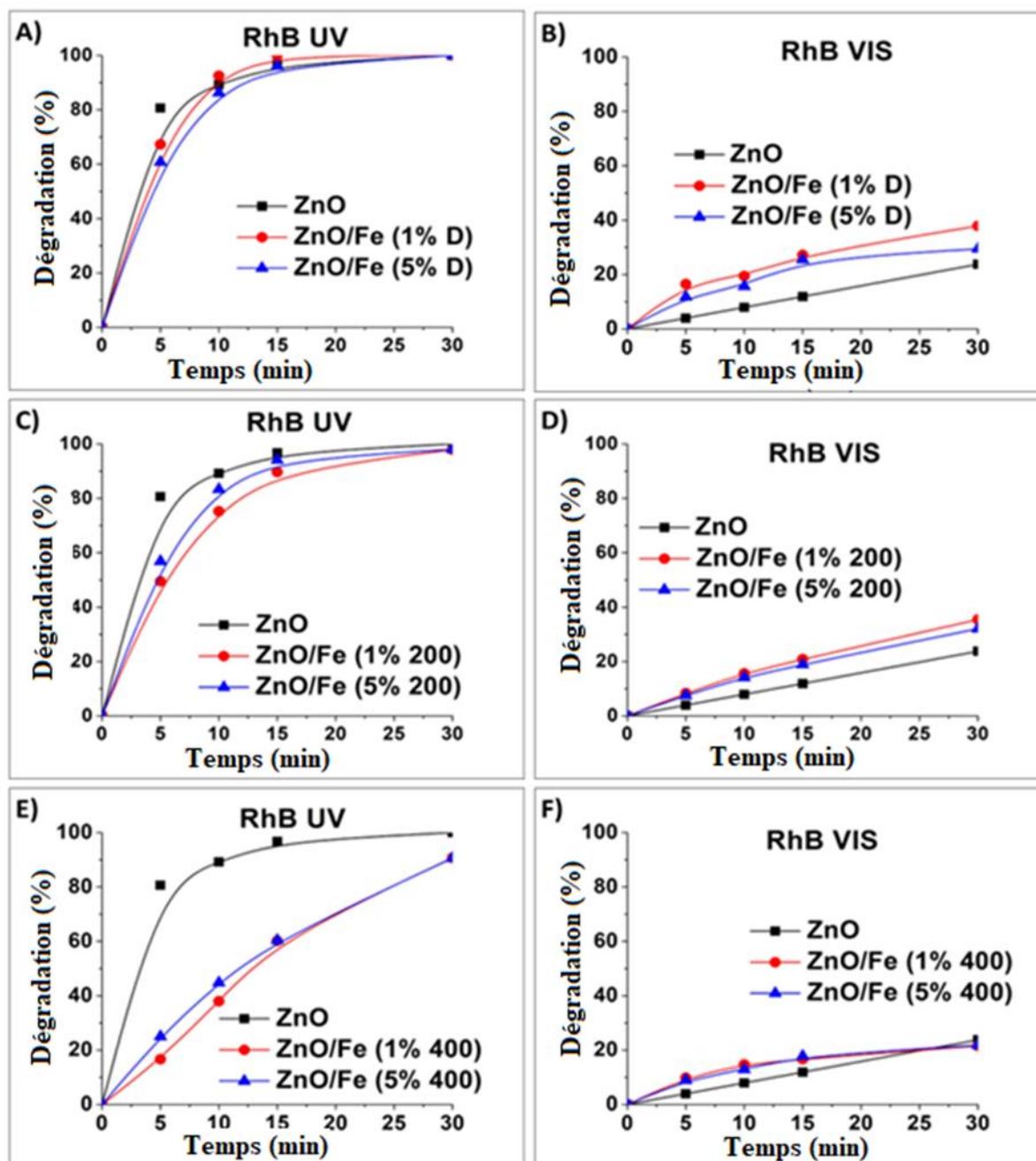


Figure IV. 9. Conversion photocatalytiques de la rhodamine B (RhB) en utilisant le ZnO vierge et de ZnO modifiés au fer sous UV et le visible

Bien que des complexes de caféine-Zn²⁺ et de caféine-Fe²⁺ aient été rapportés [20,21], cependant les complexes rhodamine B-Zn²⁺ sont également probables [28,29]. En fait, il est bien connu que la rhodamine B et ses dérivés ont été couramment utilisés en tant qu'une classe importante de

capteurs fluorogènes et chromogènes pour le zinc et son application en bio-imagerie pour visualiser les ions métalliques dans des cellules vivantes.

Toutefois, pour le ZnO modifié avec du fer et calciné à 200 °C ou à 400 °C, l'incorporation de fer semble préjudiciable à la dégradation de RhB dans des conditions d'éclairage UV. En prenant uniquement en compte les diminutions des valeurs de conversion (décoloration), ces résultats pourraient être expliqués en supposant que Fe³⁺ joue un rôle de centre de recombinaison électron-trou sur les phases formées (β -FeOOH ou ZnFe₂O₄). Cela peut empêcher la décoloration photocatalytique du colorant en réduisant le transfert d'électrons vers le dioxygène adsorbé. Dans tous les cas, pour les échantillons de ZnO/Fe calcinés à 200 °C ou à 400 °C, des pourcentages élevés de décoloration (près de 100 %) sont obtenus après 30 minutes d'éclairage UV, accompagnés également de pourcentages élevés de minéralisation (Tableau IV.2), les seules différences observées sont liées aux profils cinétiques à des temps d'éclairage courts.

Tableau IV. 2. Pourcentages de minéralisation calculés à partir des valeurs finales de TOC (après 120 min) dans le test en utilisant différents photocatalyseurs sous éclairage UV et visible

Catalyseurs	Rhodamine B (RhB)		Caféine (CAF)	
	UV	VIS	UV	VIS
	%	%	%	%
	Minéralisation	Minéralisation	Minéralisation	Minéralisation
ZnO	86.4	56.8	65.1	---
ZnO/Fe (1% D)	89.1	94.1	70.9	---
ZnO/Fe (5% D)	85.1	87.6	67.3	---
ZnO/Fe (1% 200)	91.0	79.5	65.8	---
ZnO/Fe (5% 200)	88.9	69.0	58.4	---
ZnO/Fe (1% 400)	81.7	47.6	58.7	---
ZnO/Fe (5% 400)	85.2	50.5	54.6	---

Sous éclairage visible, une situation favorable est obtenue avec l'incorporation de fer. Ainsi, ZnO a montré des pourcentages de conversion de RhB d'environ 20% en raison de l'effet de photosensitisation du colorant signalé précédemment par nous [30]. L'incorporation de Fe³⁺ augmente légèrement le pourcentage de conversion de RhB pour les deux échantillons de ZnO modifié avec du fer, bien qu'il ne s'agisse pas de différences significatives avec la teneur en fer,

probablement du fait que les Fe^{3+} ne dopent pas la structure du ZnO mais forment des phases couplées avec du ZnO.

Il est intéressant de noter qu'avec les échantillons calcinés à 200 °C, les pourcentages de conversion dans le visible sont plus élevés (environ 40 % en seulement 30 minutes) que ceux obtenus avec les échantillons calcinés à 400 °C dans les mêmes conditions. Ces résultats sont en accord avec les capacités d'absorption optique dans le visible entre les systèmes d'échantillons ZnO/ β -FeOOH et ZnO/ZnFe₂O₄ (Fig. IV.5).

Les teneurs en fer dans la phase liquide après les processus photocatalytiques, à la fois sous éclairage UV et visible, en utilisant les échantillons de ZnO modifiés par du fer ont été évaluées au moyen de la spectrométrie à émission atomique avec plasma ICP (technique AES). Dans tous les cas, la quantité de fer détectée, même après des durées d'éclairage prolongées (1 à 2 heures), était inférieure à 0.1 ppm, ce qui indique que dans les échantillons calcinés, il n'y a pas de lixiviation du fer dans le milieu, par conséquent, toute contribution d'un processus photochimique homogène prévisible par des complexes fer-RhB est écartée. De même, ces résultats confirment une bonne stabilité du fer dans les phases formées.

Dans le cas des tests de dégradation de la caféine, il convient de mentionner qu'aucune activité n'a été trouvée sous l'illumination visible. Cependant, sous illumination UV (Fig. IV.10), le problème le plus important est que le fer semble également être néfaste, comme le montrent les résultats des pourcentages de conversion pour des échantillons calcinés à 200 °C et à 400 °C. La légère amélioration de la conversion de la caféine pour les échantillons séchés de ZnO-Fe préparés doit être attribuée à la perte de Fe^{3+} de la surface de ZnO vers le milieu, ce qui contribue également à la dégradation de la caféine par la présence de Fe^{3+} dans un milieu homogène, comme le montre la Fig. IV.7A.

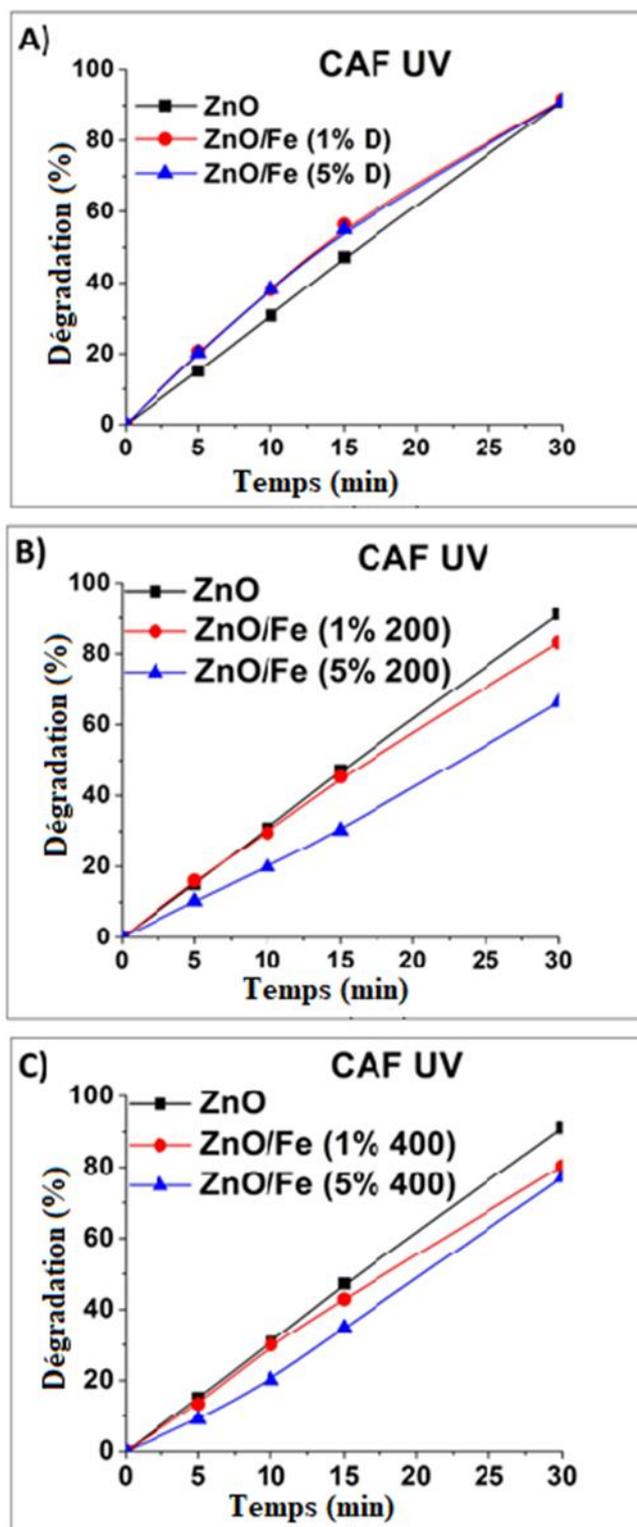


Figure IV. 10. Conversion photocatalytiques de la caféine (CAF) en utilisant le ZnO vierge et de ZnO modifiés au fer sous UV

III. Résumé et remarques

À notre avis, un grand intérêt a été porté à la recherche d'une amélioration des propriétés photocatalytiques de matériaux à base de ZnO par dopage au fer afin de prolonger l'absorption visible et l'activité photocatalytique sous éclairage visible [31,32]. Cependant, bien que plusieurs publications traitent le rôle du fer incorporé dans le TiO₂ [33–35], peu d'attention a été portée à la compréhension du rôle de Fe³⁺ incorporé dans ZnO.

Plusieurs emplacements sont possibles pour l'incorporation de Fe³⁺ qui dépendent effectivement de la procédure employée : i) les lacunes cationiques au Zn²⁺ au niveau de la surface ou ii) dans le réseau et les sites interstitiels du ZnO dans le réseau cristallin. Même situés dans le réseau, les ions Fe³⁺ peuvent migrer vers la surface par activation du traitement thermique, formant de nouvelles phases (par exemple, la goéthite, l' α -Fe₂O₃, le ZnFe₂O₄) ou simplement être libérés dans l'environnement au cours des processus photocatalytiques. Même dans les cas où des améliorations des propriétés photocatalytiques du ZnO ont été obtenues par couplage avec d'autres semi-conducteurs à bande étroite, tels que la goéthite et récemment le spinelle ZnFe₂O₄, le rôle du Fe³⁺ dans ces phases couplées au ZnO, devrait faire l'objet d'une plus grande attention.

Dans un autre scénario, étant donné que le fer est un élément abondant dans l'environnement aquatique, certaines recherches visaient à comprendre le rôle que les espèces de Fe³⁺ hydrolysées exerçaient dans les processus photoassistés d'élimination des substrats dans l'eau, ont été rigoureusement réalisées avec un substrat émergent tel que le bisphénol A [31]. Cependant, étant donné la preuve de la formation de complexes (photoactifs ou non) d'autres substrats fréquemment étudiés, tels que la rhodamine B et la caféine, avec Fe³⁺/Fe²⁺ ou Zn²⁺, le rôle de ces complexes également dans la dégradation photochimique des substrats en solution aqueuse, doivent être étudiés. En fait, de nombreux ions de métaux de transition ont été utilisés en tant qu'agents dopants pour le TiO₂ ou le ZnO [36–38] et, selon la méthode utilisée pour les incorporer au semi-conducteur, ils pourraient jouer différents rôles.

De même, les divergences trouvées dans la littérature [39–41] concernant les valeurs nominales de la teneur en fer qui optimise les propriétés photocatalytiques du TiO₂ pourrait être liée non seulement à l'emplacement du fer dans le matériau support, mais également à la nature du substrat utilisé pour l'évaluation photocatalytique.

Conclusions

L'interaction de la rhodamine B et de la caféine avec Fe(III) ou Fe(II) a été étudiée dans des milieux homogènes sous éclairage UV et dans un environnement oxygéné. Il a été constaté que Fe(III) joue un rôle important dans la dégradation photoassistée à la fois de la rhodamine B et de la caféine, dans des milieux homogènes, alors que Fe(II) ne joue pas un rôle important dans la dégradation photoassistée des substrats mentionnés. Ces résultats sont pertinents pour expliquer les résultats obtenus avec des photocatalyseurs modifiés au fer dans lesquels la lixiviation du fer dans le milieu et la formation éventuelle de complexes entre les espèces de fer et les substrats peuvent avoir des conséquences importantes sur les résultats de dégradation.

En milieu aqueux en présence de Fe³⁺, la rhodamine B en tant que colorant facilite sa propre dégradation dans des conditions d'éclairage UV, probablement par le transfert d'électrons de son état excité π à Fe(III), générant des radicaux oxydants qui oxydent le colorant. De plus, la caféine (ainsi que la rhodamine B) peut être dégradées par le rôle joué par le Fe³⁺ hydrolysé, comme le montre la figure IV.8. Le fer(II) en solution aqueuse ne contribue à aucune dégradation photoassistée de la caféine ou de la rhodamine B. Dans tous les cas, le fer n'a pas été détecté lors de l'utilisation des systèmes couplés, ni après une longue durée d'irradiation UV ou visible, ce qui indique une bonne résistance à la lixiviation du fer des deux types d'échantillons de fer thermiquement en contact avec du ZnO.

Références

- [1] J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías, High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method, *Catal. Today*. 284 (2017) 121–128.
- [2] C. Jaramillo-P´aez, P. S´anchez-Cid, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, A comparative assessment of the UV-photocatalytic activities of ZnO synthesized by different routes, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 7161–7171.
- [3] H. Tanaka, J. Wakatsuki, K. Kandori, T. Ishikawa, T. Nakayama, Role of zinc compounds on the formation, morphology, and adsorption characteristics of β -FeOOH rusts, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2973–2978.
- [4] X. Ge, Y. Ma, X. Song, G. Wang, H. Zhang, Y. Zhang, H. Zhao, β -FeOOH Nanorods/Carbon Foam-Based Hierarchically Porous Monolith for Highly Effective Arsenic Removal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 13480–13490.

- [5] A. Šutka, R. Pärna, J. Kleperis, T. Käämbre, I. Pavlovska, V. Korsaks, K. Malnieks, L. Grinberga, V. Kisand, Photocatalytic activity of non-stoichiometric ZnFe₂O₄ under visible light irradiation, *Phys. Scr.* 89 (2014) 044011.
- [6] K. Yanagida, Y. Yamaguchi, K. Fujimoto, S. Ito, Low-temperature synthesis of MgAl₂O₄ by capsule HIP using hydroxides as starting materials, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 61 (2014) 193–195.
- [7] J.C.C. Fan, J.B. Goodenough, X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3524–3531.
- [8] K. Liu, Y. Qin, Y. Muhammad, Y. Zhu, R. Tang, N. Chen, H. Shi, H. Zhang, Z. Tong, B. Yu, Effect of Fe₃O₄ content and microwave reaction time on the properties of Fe₃O₄/ZnO magnetic nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 781 (2019) 790–799.
- [9] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, ZnO Nanoplatelets Obtained by Chemical Vapor Deposition, Studied by XPS, *Surf. Sci. Spectra.* 14 (2007) 19–26.
- [10] C. Jaramillo-Paez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Silver-modified ZnO highly UV-photoactive, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 356 (2018) 112–122.
- [11] P. Sánchez-Cid, C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, A.N. Martín-Gómez, M.C. Hidalgo, Coupling of Ag₂CO₃ to an optimized ZnO photocatalyst: Advantages vs. disadvantages, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 369 (2019) 119–132.
- [12] Y.C. Lili Li, Y. Liu, L. Dong, Template-Free Synthesis and Photocatalytic Properties of Novel Fe₂O₃ Hollow Spheres, *Rengong Jingti Xuebao/Journal Synth. Cryst.* 111 (2007) 2123–2127.
- [13] Y. Jia, T. Luo, X.Y. Yu, Z. Jin, B. Sun, J.H. Liu, X.J. Huang, Facile one-pot synthesis of lepidocrocite (γ -FeOOH) nanoflakes for water treatment, *New J. Chem.* 37 (2013) 2551–2556.
- [14] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441–2449.
- [15] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [16] C. Long, L. Jiang, T. Wei, J. Yan, Z. Fan, High-performance asymmetric supercapacitors with lithium intercalation reaction using metal oxide-based composites as electrode

- materials, *J. Mater. Chem. A*. 39 (2014) 16678–16686.
- [17] Y. Guo, G. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, Hierarchically structured α -Fe₂O₃/Bi₂WO₆ composite for photocatalytic degradation of organic contaminants under visible light irradiation, *RSC Adv.* 3 (2013) 2963–2970.
- [18] Q. Chen, Z. Fang, Two sugar-rhodamine “turn-on” fluorescent probes for the selective detection of Fe³⁺, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 193 (2018) 226–234.
- [19] Z. Yu, H. Moussa, B. Chouchene, M. Liu, R. Schneider, W. Wang, M. Moliere, H. Liao, One-step synthesis and deposition of ZnFe₂O₄ related composite films via SPPS route for photodegradation application, *Nanotechnology*. (2018).
- [20] M. Pan, J. Ding, L. Duan, G. Gao, Sunlight-driven photo-transformation of bisphenol A by Fe(III) in aqueous solution: Photochemical activity and mechanistic aspects, *Chemosphere*. 167 (2017) 353–359.
- [21] H. Valdés, D. Canseco-González, J.M. Germán-Acacio, D. Morales-Morales, Xanthine based N-heterocyclic carbene (NHC) complexes, *J. Organomet. Chem.* 867 (2018) 51–54.
- [22] S. Rajendran, S. Vaibhavi, N. Anthony, D.C. Trivedi, Transport of inhibitors and corrosion inhibition efficiency, *Corrosion*. 59 (2003) 529–534.
- [23] K. Rajam, S. Rajendran, N.N. Banu, Effect of caffeine-Zn²⁺ system in preventing corrosion of carbon steel in well water, *J. Chem.* 2013 (2013) 11.
- [24] H. EL Hamdani, M. EL Amane, Preparation, spectral, antimicrobial properties and anticancer molecular docking studies of new metal complexes [M(caffeine)₄] (PF 6)₂; M = Fe(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), *J. Mol. Struct.* 1184 (2019) 262–270.
- [25] Y. Hu, F. Zhao, S. Hu, Y. Dong, D. Li, Z. Su, A novel turn-on colorimetric and fluorescent sensor for Fe³⁺ and its application in living cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 351–356.
- [26] Z.Q. Hu, Y.C. Feng, H.Q. Huang, L. Ding, X.M. Wang, C.S. Lin, M. Li, C.P. Ma, Fe³⁺ selective fluorescent probe based on rhodamine B and its application in bioimaging, *Sensors Actuators, B Chem.* 156 (2011) 428–432.
- [27] S. Lee, H. Jang, J. Lee, S.H. Jeon, Y. Sohn, C.S. Ra, Selective and sensitive morpholine-type rhodamine B-based colorimetric and fluorescent chemosensor for Fe(III) and Fe(II), *Sensors Actuators, B Chem.* 248 (2017) 646–656.

- [28] K. Wechakorn, K. Suksen, P. Piyachaturawat, P. Kongsaree, Rhodamine-based fluorescent and colorimetric sensor for zinc and its application in bioimaging, *Sensors Actuators, B Chem.* 228 (2016) 270–277.
- [29] M. Ozdemir, A selective fluorescent “turn-on” sensor for recognition of Zn²⁺ in aqueous media, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 161 (2016) 115–121.
- [30] S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Degradation of rhodamine b/phenol mixtures in water by sun-like excitation of a Bi₂WO₆-TiO₂ Photocatalyst, *Photochem. Photobiol.* 89 (2013) 832–840.
- [31] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3–29.
- [32] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.M. Wahab, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 536–551.
- [33] M.I. Litter, J.A. Navío, Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂, iron oxides and mixed Ti(IV)Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 84 (1994) 183–193.
- [34] M.I. Litter, J.A. Navío, Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 98 (1996) 171–181.
- [35] J.A. Navio, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padron, M.I. Litter, D. Rodriguez, Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties, *Appl. Catal. A Gen.* 178. 178 (1999) 191–203.
- [36] M. Nasr, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, M. Bechelany, Recent Progress on TiO₂ Nanomaterials For Photocatalytic Applications, *ChemSusChem.* (2018).
- [37] M.T. Noman, M.A. Ashraf, A. Ali, Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review, (2018).
- [38] M. Reza, K. Delsouz, S. Mohammad, A. Aziz, A. Raman, W. Mohd, A. Wan, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *J. Environ. Manage.* 198 (2017) 78–94.
- [39] C. Adán, A. Bahamonde, I. Oller, S. Malato, A. Martínez-arias, Applied Catalysis B: Environmental Influence of iron leaching and oxidizing agent employed on solar photodegradation of phenol over nanostructured iron-doped titania catalysts, *Appl. Catal. B, Environ.* 144 (2014) 269–276.

- [40] J. Araña, O.D. González, M.M. Saracho, J.M.D. Rodriguez, J.A.H. Melián, J.P. Peña, Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO₂ catalysts Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 113–124.
- [41] M.I. Franch, J.A. Ayllon, J. Peral, X. Domenech, Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe (III) adsorption onto the TiO₂ surface, *Catal. Today.* 101 (2005) 245–252.

**Chapitre V : Immobilisation de ZnO sur la
surface d'hydroxyapatite (HAP) dans la
photodégradation de la rhodamine B et de
la caféine**

I. Elaboration des nanostructures à base de ZnO et ZnO modifié par des dérivés phosphatés pour la photocatalyse

I.1. Introduction

La photocatalyse par utilisation d'oxyde de zinc est une méthode efficace pour le traitement des eaux polluées. Mais vue ses limites, il est nécessaire d'améliorer la performance de ce processus. Dans ce travail qui se focalise sur le même objectif, un déchet de phosphate est utilisé, après un traitement de purification, pour augmenter l'efficacité d'oxyde de zinc dans la dégradation photocatalytique de la rhodamine B et de la caféine sous l'irradiation UV.

Des nanocomposites d'oxyde de zinc-hydroxyapatite (HAP/ZnO) ont été préparés à partir d'un rejet de phosphate naturel via la précipitation chimique et évalués pour la photodégradation de la rhodamine B (RhB) et de la caféine (CAF). La croissance in situ de ZnO suivie d'un traitement thermique a permis la formation de nanocristaux photocatalytiques dispersés de manière homogène dans la phase d'apatite. Aux quantités élevées de ZnO, les performances de photodégradation des nanocomposites sous irradiation UV étaient équivalentes ou supérieures à celles des particules photocatalytiques seules. La co-précipitation de nanocomposites à base d'hydroxyapatite avec d'autres phases inorganiques, telles que ZrO_2 , Fe_3O_4 ou TiO_2 , a été déjà décrite. En particulier, les hydroxyapatites dopées au Ti ont montré des propriétés très prometteuses en tant que photocatalyseurs.

Dans ce travail, le photocatalyseur ZnO est supporté sur le rejet de phosphate HAP qui est utilisé comme support afin d'augmenter la surface d'échange. Son activité photocatalytique est évaluée pour la dégradation de (RhB) et de (CAF).

I.2. Analyse par DRX

Les spectres DRX des composés du rejet de phosphate naturel, U.P 125 μm rejet de phosphate après un tamisage de 125 μm (a), U.P 63 μm rejet de phosphate après un tamisage de 63 μm (b), T.P 63 μm rejet de phosphate de la fraction 63 μm après traitement (c) et ZnO imprégné dans l'hydroxyapatite (d) sont présentés dans la figure V.1 ci-dessous. D'après les données DRX de rejet de phosphate la fraction 63 μm et 125 μm montre l'existence de la silice et de l'hydroxyapatite (HAP) avec un pourcentage de la silice plus grand dans la fraction de 125 μm

que dans celle de 63 μm . l'apparition des pics de diffraction caractéristiques de l'hydroxyapatite(HAP) situés à 25.87°, 28.12°, 32.90°, et 39.20° correspondant aux plans cristaux (002), (102), (300) et (212), respectivement, montrent que l'hydroxyapatite (HAP) a conservé sa structure hexagonale[1]. Néanmoins, les larges pics de l'hydroxyapatite (HAP) sont attribués à sa faible cristallisation. En revanche, les pics de diffraction caractéristiques de ZnO à 31.77°, 34.42°, 36.25°, et 47.53° sont attribués aux plans cristallins (00), (002), (101) et (102) et correspondent respectivement au spectre DRX de poudre de ZnO[2] (voir figure V.2).

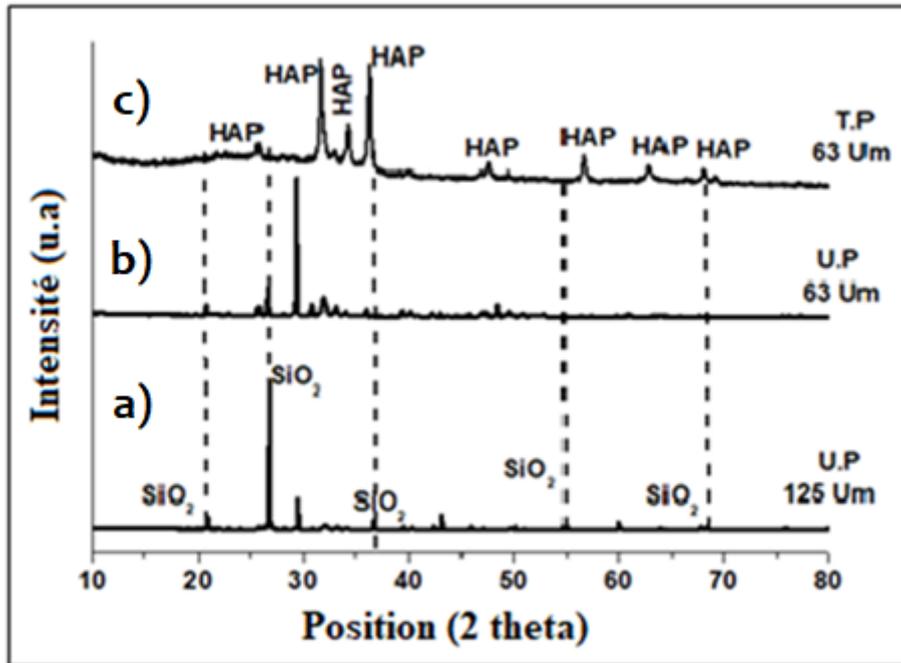


Figure V. 1. Spectres de DRX de (a) HAP brute de 125 μm , (b) HAP brute de 63 μm , (c) HAP (63 μm) traitée, et (d) HAP/ZnO

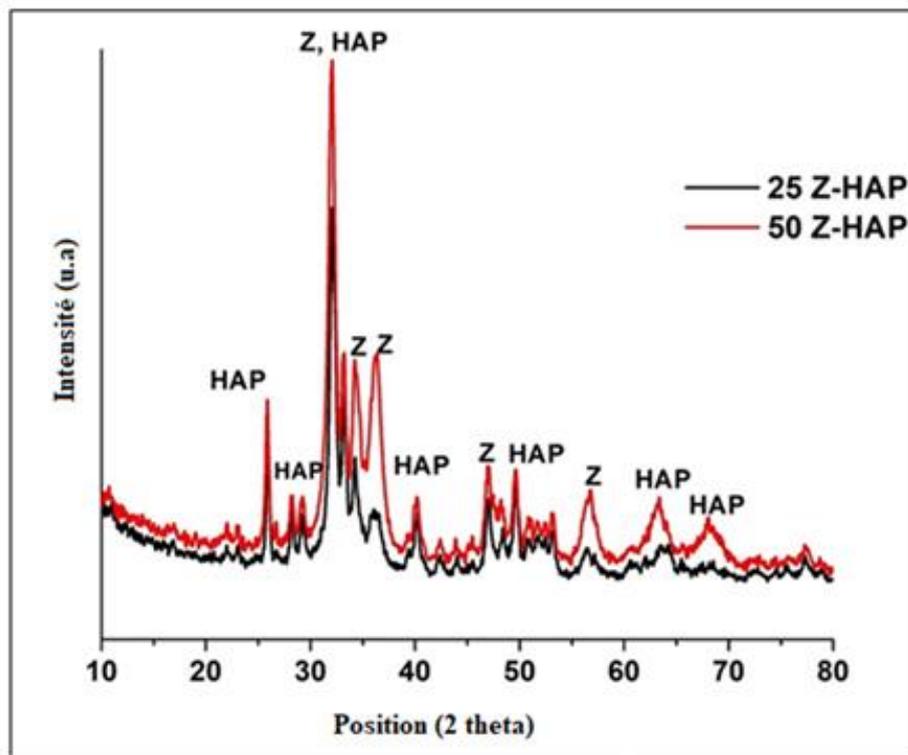


Figure V. 2. Diffractogrammes de 25Z-HAP et de 50Z-HAP

La taille des cristallites des catalyseurs préparés a été calculée en utilisant la formule de Scherrer[3]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_c \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Où :

k : le facteur de forme ($k = 0.94$).

λ : la longueur d'onde de la diffraction des rayons X.

θ : l'angle de Bragg.

β_c : l'élargissement de ligne corrigé défini comme pleine largeur à mi-hauteur.

Après l'ajout d'une quantité d'oxyde de zinc (25% et 50% de ZnO) à la surface de l'hydroxyapatite, une augmentation de la valeur de la taille des cristallites a été détectée, comme le montre le tableau V.1.

A partir des mesures de sorption de N_2 , la surface approximative des échantillons de phosphate a été déterminée. La valeur S_{BET} du phosphate non traité $125 \mu m$ était de $10.65 m^2 \cdot g^{-1}$, et après tamisage à $63 \mu m$, a augmenté jusqu'à $27.30 m^2 \cdot g^{-1}$ et après l'élimination totale de la silice (HAP pure), S_{BET} atteint $32.75 m^2 \cdot g^{-1}$. Cette variation pourrait s'expliquer par l'élimination de la silice qui augmente la surface des échantillons (voir le tableau V.1). Cependant, en raison de l'immobilisation du ZnO sur la surface du HAP, la S_{BET} monte jusqu'à $75 m^2 \cdot g^{-1}$ pour les deux échantillons 25ZnO/HAP et 50ZnO/HAP valeur qui est plus grand que celle de ZnO vierge $30.2 m^2 \cdot g^{-1}$.

Tableau V. 1. Paramètres chimiques de différents échantillons

Echantillon	Taille des cristallites (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Constantes cinétiques k (min ⁻¹)	
			Rhodamine B	Caféine
U.P 125 µm	---	10.7	---	---
U.P 63 µm	---	27.3	---	---
T.P 63 µm (HAP)	---	32.8	0.003	0.004
ZnO	25.1	30.2	0.040	0.220
25ZnO/HAP	24.3	76.5	0.080	0.226
50ZnO/HAP	23.4	89.5	0.090	0.307

I.3. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF de rejet de phosphate 63 µm, de rejet de phosphate 63 µm après traitement (HAP pures) et de HAP imprégnée par 20% de ZnO sont résumés sur la figure V.3 (HAP/ZnO (a), HAP (b) et le rejet de phosphate 63 µm (c)). On peut observer que les bandes majeures de HAP associées à PO₄³⁻ ou P-O (1022, 606, et 563 cm⁻¹) et à OH⁻ (3564 cm⁻¹) sont apparues dans la Figure V.3. Des bandes attribuées à CO₃²⁻ (1416 cm⁻¹) et à HPO₄⁻ (871 cm⁻¹) apparaissent également dans les spectres. Vers 780-800 cm⁻¹, on observe des bandes qui pourraient être attribuées aux vibrations des groupements SiO₂. La bande 3546 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'hydroxyde OH, elle pourrait correspondre éventuellement à la vibration Zn-OH [4–6].

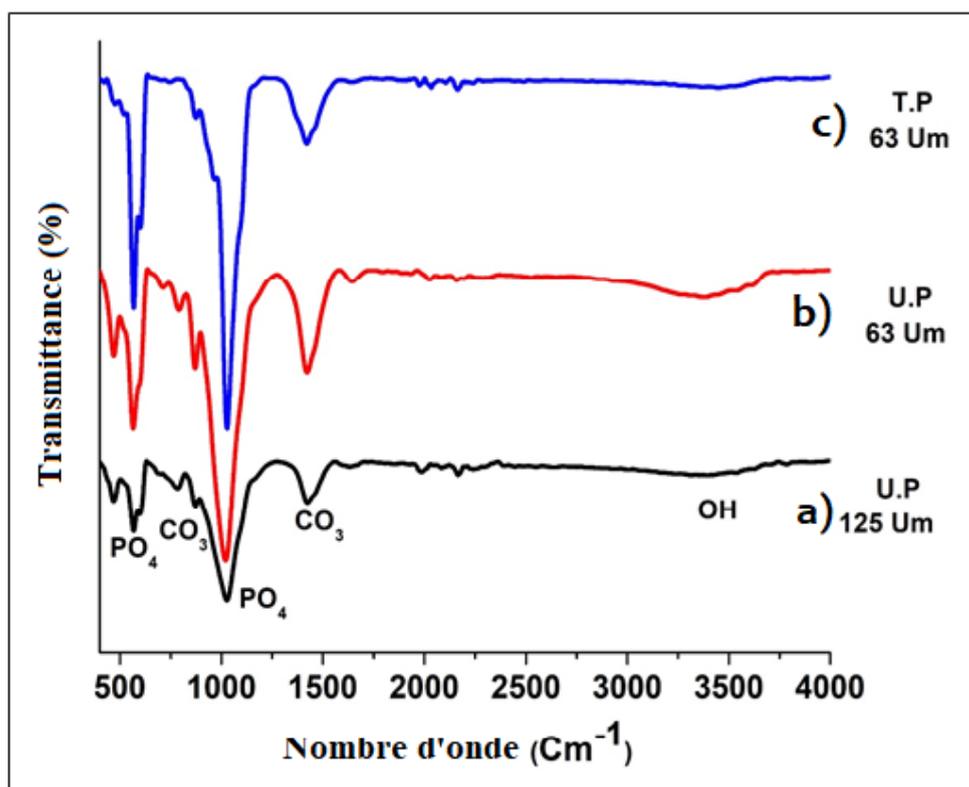


Figure V. 3. Spectres d'IRTF (a) HAP brute de 125µm, (b) HAP brute de 63 µm, (c) HAP (63µm) traitée.

I.4. Analyse par Fluorescence X

La composition minéralogique du phosphate naturel et du phosphate imprégné à différents pourcentages en ZnO est regroupée dans le Tableau V.2.

On constate que les éléments majeurs sont CaO et P₂O₅. Il est remarqué aussi l'existence de la silice SiO₂ dans la fraction 125 µm est de l'ordre de 23%, alors que dans la fraction 63 µm il ne dépasse pas 14%, et après le traitement seulement 2% de SiO₂ a été détectée.

Les résultats d'analyse par fluorescences-X montrent que la quantité d'oxyde de zinc déposé est presque identique à celui de départ : 20%.

Tableau V. 2. Composition minéralogique de différents matériaux du phosphate

Echantillon	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO	SO ₃	SrO	PF*
NP	0.80	1.63	22.33	15.33	24.26	0.52	0.17	0.57	0.11	34.28
U.P 125 µm	0.82	1.64	23.95	13.70	22.07	0.53	0.19	0.51	0.13	36.46
U.P 63 µm	1.30	2.07	14.49	17.39	41.61	1.03	0.21	0.66	0.13	21.11
T.P 63 µm (HAP)	0.99	0.54	1.10	15.75	38.08	0.55	0.18	0.16	0.12	42.53

*perte au feu à 1000 °C

I.5. Analyse par MEB/MET

L'analyse par MEB a été utilisée pour étudier les morphologies et l'étalement élémentaire de différents éléments sur la surface d'hydroxyapatite (HAP). La figure V.4 montre des micrographies MEB de phosphate non traité 125 µm, 63 µm et le phosphate traité 63 µm (HAP). La microstructure de l'hydroxyapatite (HAP) se révèle presque quasi sphérique. MEB-EDX montré par la figure V.4 étudié la composition élémentaire des catalyseurs, l'analyse a montré l'existence de composés de calcium, phosphate et de la silice respectivement, ce qui est également confirmé par l'analyse XRD.

La MET a été réalisée pour confirmer la morphologie des nanocomposites. Les micrographies MET du phosphate non traité 125 µm, 63 µm et du phosphate traité 63 µm sont présentées sur la figure V.5. Les micrographies MET montrent que la quantité de silice dans les échantillons affecte la dimension des particules cristallines préparées dans les catalyseurs. La microstructure a révélé que l'hydroxyapatite (HAP) se produit dans la plage de 30 à 40 nm sous forme de particules sphériques. De plus, dans le cas du phosphate traité de 63 µm (HAP pure), il ressort de l'analyse cartographique MET que la quantité de silice était très inférieure après le traitement chimique (voir figure V.5).

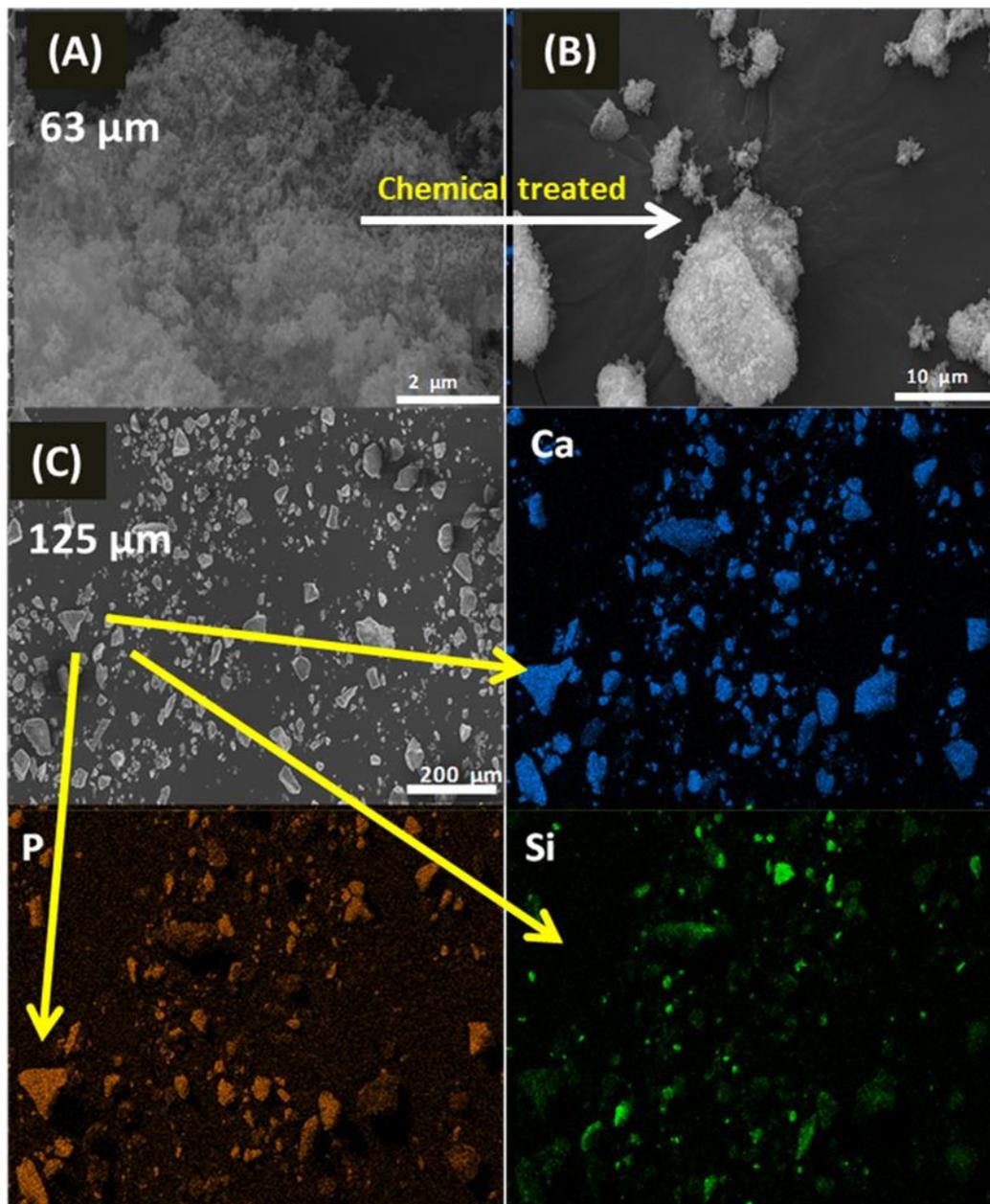


Figure V. 4. Micrographies MEB-EDS des matériaux de phosphate après tamisage (C) après traitement chimique (A,B)

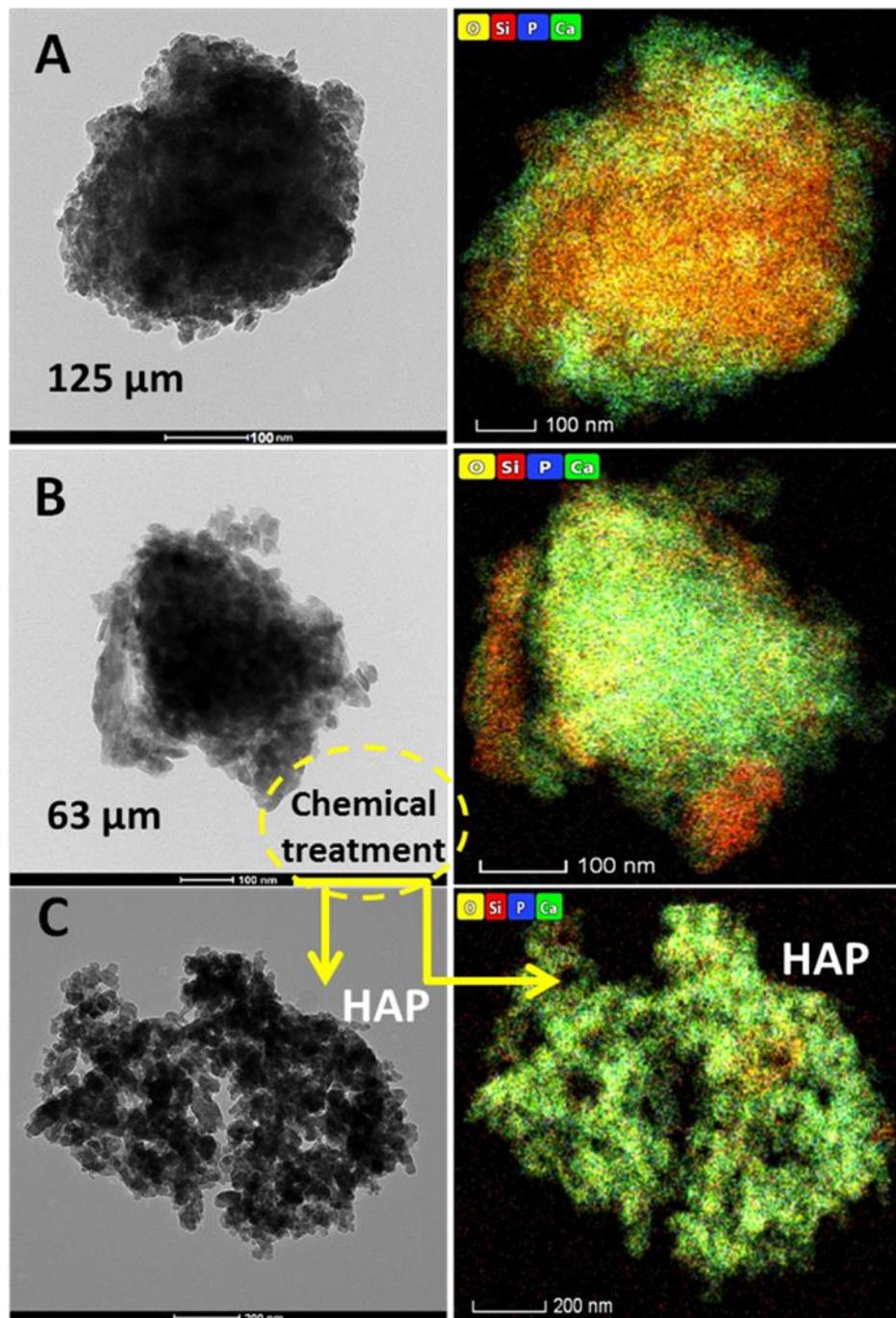


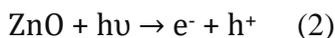
Figure V. 5. Micrographies MEB sélectionnées d'un matériau de phosphate après tamisage à 63 µm (A) et après traitement chimique (B)

I.6. Adsorption-photodégradation du CAF et RhB

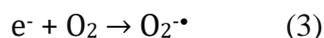
Les tests de photodégradation sous éclairage UV de RhB (10 ppm) et CAF (40 ppm) ont été effectués en utilisant des poudres HAP, ZnO-HAP et ZnO vierges chauffées à 400 °C. La dégradation cinétique du CAF et du RhB a été étudiée. Le temps pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption a été fixé à 30 min pour les deux molécules, et il a été constaté que 50ZnO-HAP et 25-ZHAP adsorbent des quantités plus élevées de RhB et de CAF plus que de l'hydroxyapatite (HAP) pure, respectivement (voir figure V.6.A. et V.6.B) Au contraire, pour les deux molécules, le ZnO vierge présentait la plus faible pourcentage adsorption à l'équilibre d'environ 4 %. Cependant, pour la photodégradation du CAF et du RhB, la conversion plus rapide a été obtenue pour le 50ZnO-HAP plus de 25-ZnO-HAP et ZnO vierges respectivement. De plus, l'hydroxyapatite (HAP) pure a montré une photodégradation comparable ou légèrement inférieure sous éclairage UV. Pour plus de détails, le pseudo premier ordre a été évalué pour l'ajustement des données cinétiques expérimentales dans le Tableau V.1. Il peut être vu dans le Tableau V.1, la dégradation de RhB et CAF sur le ZnO-HAP (25 et 50%) obéit au pseudo - modèle cinétique de premier ordre[7] et a une bonne activité photocatalytique sous un éclairage UV supérieur à ZnO vierge et l'hydroxyapatite(HAP) seule, ce qui est similaire au cas de TiO₂/HAP[8]. On peut remarquer que 50% de ZnO-HAP ont la constante de vitesse la plus élevée 0.307 min⁻¹ pendant la photodégradation de RhB et CAF, respectivement figure V.7.A et V.7.B. Cela peut être attribué à la capacité d'adsorption de l'hydroxyapatite(HAP), à la réaction synergique entre ZnO et HAP[9,10]et aux impuretés (ZnO, Fe₂O₃) présentées dans le matériau HAP[11]. Le mécanisme possible du processus de dégradation a été montré sur la figure V.8. Selon la large bande interdite de l'hydroxyapatite(HAP), les paires de trous d'électrons sont générées par ZnO[12]. Comme le montre la figure V.8, la plupart des molécules CAF et RhB ont été adsorbées par HAP et les paires de trous d'électrons sont générées par ZnO. Ensuite, le trou d'électrons peut se transférer à la surface de l'hydroxyapatite (HAP)et réagir avec les molécules d'oxygène et d'eau. Les électrons à la surface de ZnO sont captés par O₂ pour produire O₂^{•-}. De même, nous pouvons voir à partir de la réf.[13], la rhodamine B peut être excitée par hv, et la RhB* excitée sera dégradée par OH[•].

Une explication possible est que l'illumination de ZnO-HAP par la lumière UV modifie l'état électronique du groupe PO₄³⁻ et produit une vacance sur HAP, ce qui conduit à la formation de radicaux anions superoxyde actifs (O₂^{•-}) [14,15]. D'autre part, une fois que ZnO est excité par la

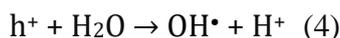
lumière UV, les électrons de la bande de valence (VB) sont déplacés vers la bande de conduction (CB), ce qui conduit à la formation du même nombre de trous dans le VB (Eq.2).



O_2^- les radicaux anioniques superoxyde se forment lorsque l'électron de la bande de conduction réagit avec l' O_2 qui oxyde les composés organiques (Eq. 3).



Le trou VB réagit avec l'eau adsorbée ou les ions hydroxyde pour produire du peroxyde d'hydrogène (équations 4 et 5).



Cela sépare davantage et crée des radicaux hydroxyles, un puissant agent oxydant qui cible les molécules organiques présentées dans le milieu récréatif. Les résultats expérimentaux comparatifs indiquent simplement que la présence de HAP avec une excellente capacité d'adsorption aidera à améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO. Au cours du traitement par photocatalyse, l'hydroxyapatite a été étudiée comme support pour divers photocatalyseurs grâce au développement de radicaux anions superoxyde actifs (O_2^-) sous éclairage UV [14] ; par la suite, l'oxyde de zinc immobilisé sur la matrice d'hydroxyapatite a bénéficié de l'apport de nombreux scientifiques. La fonction de l'hydroxyapatite dans les matériaux de photocatalyseur ZnO-HAP a été étudiée et évaluée dans ce chapitre pour fournir une vision claire du rôle du HAP pour améliorer l'efficacité de la photodégradation : (i) le HAP joue un rôle important pendant l'adsorption, (ii) le HAP favorise la photocatalyse dégradation, L'existence d'une bonne chimisorption entre le HAP et les molécules organiques conduit à une photodégradation meilleure et plus rapide en utilisant ZnO-HAP.

La figure V.6.C et V.6.D montre les pourcentages de dégradation de la rhodamine B (10 ppm) et de la caféine (40 ppm) dans des solutions aqueuses (40 ppm) après 60 min d'illumination UV pendant 6 cycles de réutilisation répétée. Comme on peut le voir, pratiquement le même pourcentage de conversion de RhB et de CAF est obtenu (~95%) à chaque réutilisation, ce qui confirme les résultats des tests de germination.

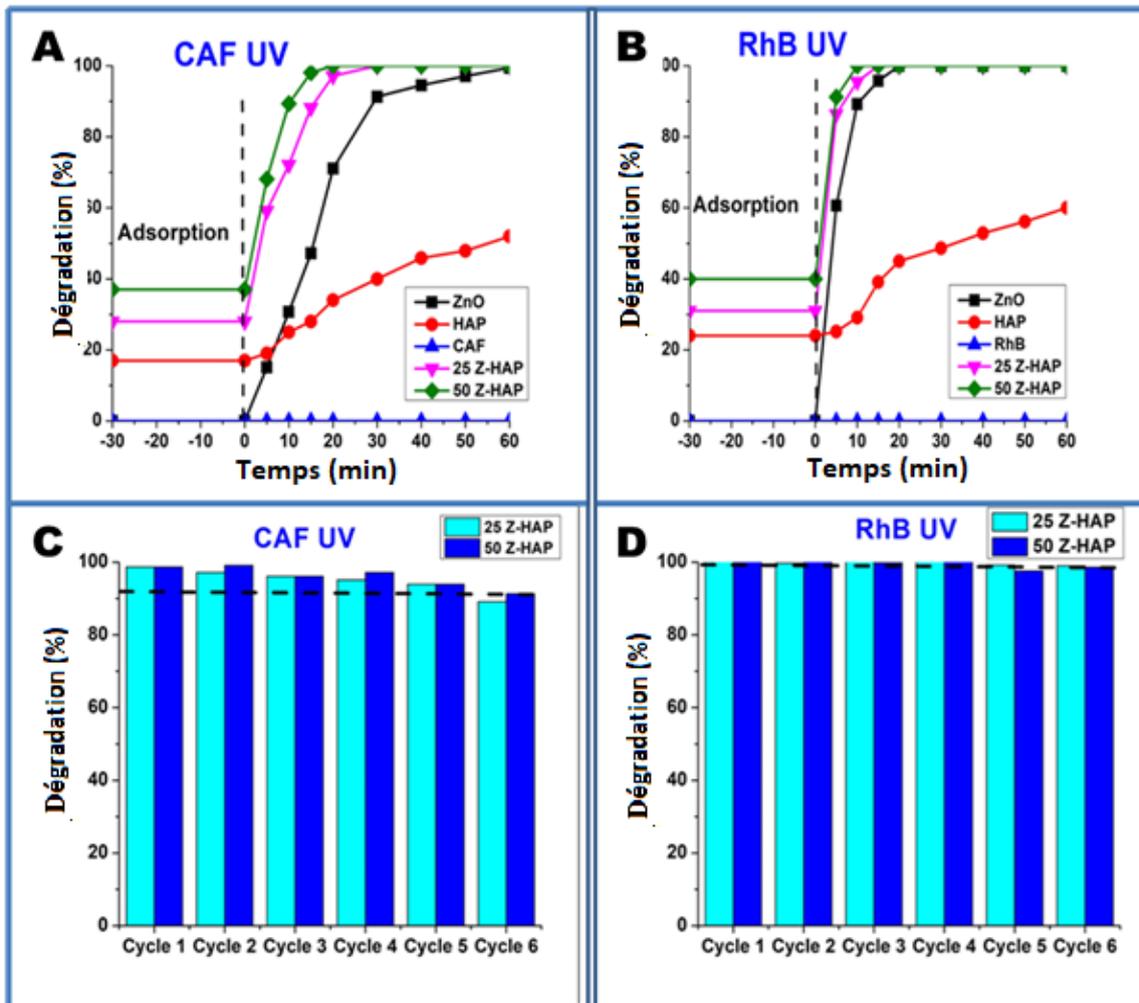


Figure V. 6. Cinétique de dégradation du CAF (A) et du RhB (B) en utilisant wZnO-HAP, HAP pure et ZnO et les tests de stabilité (C,D)

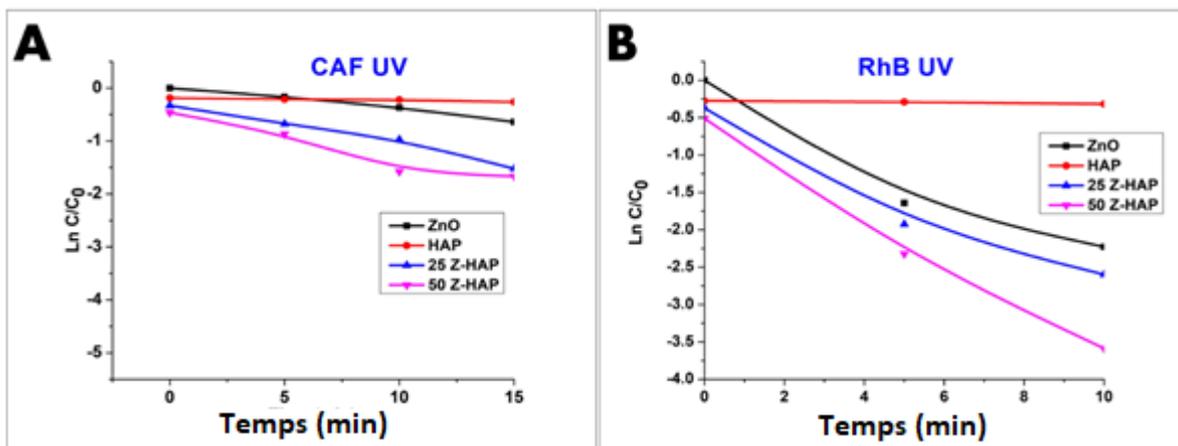


Figure V. 7. Tracés pseudo-premier ordre de $\ln(C/C_0)$ pour la cinétique de dégradation de CAF (A) et RhB (B)

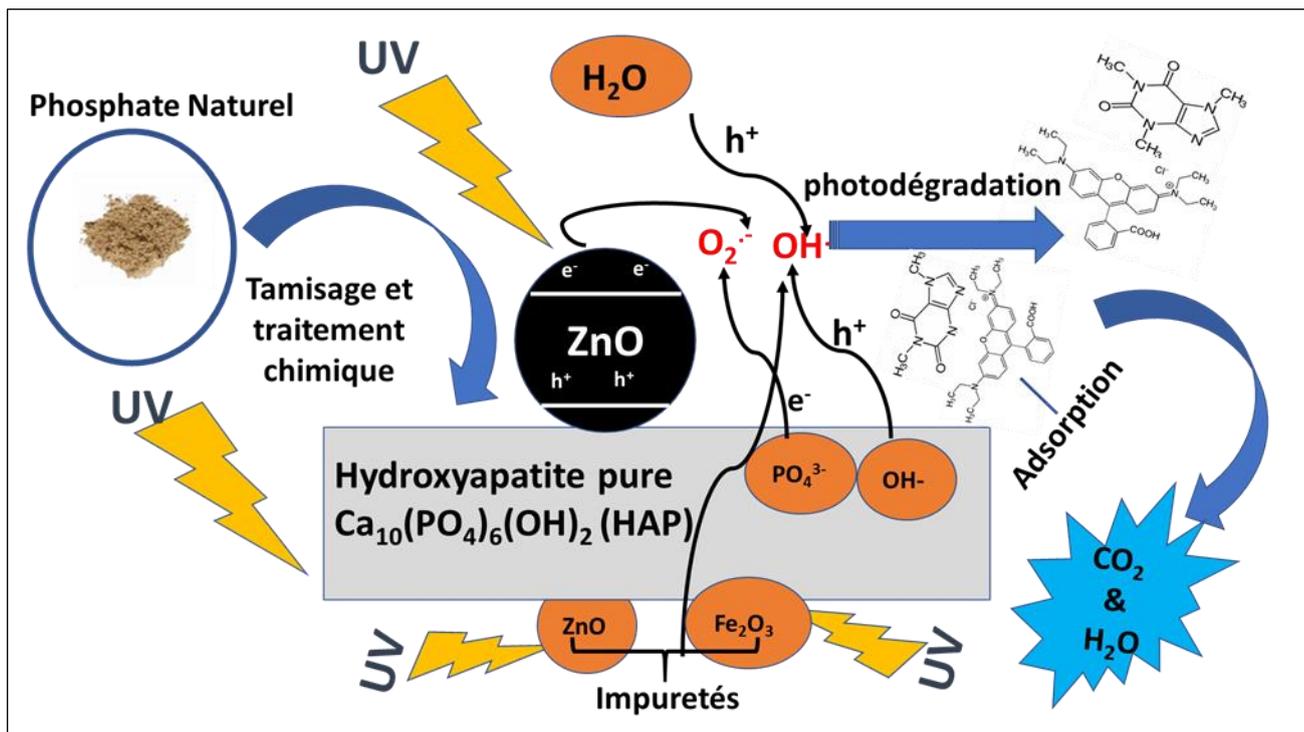


Figure V. 8. Mécanisme expliquant la photodégradation des deux molécules

I.7. Test de germination

Pour ce test, les populations de grains de maïs sont exposées à un polluant (caféine et rhodamine B) dont la toxicité est à estimer afin d'évaluer les effets toxiques. La figure V.9 montre qu'en 6 jours la germination des grains de maïs dans de l'eau distillée a été effectuée avec succès. De plus, le taux de germination dans la caféine et la rhodamine B traitées atteint respectivement 100% en 6 jours ce qui confirme une bonne dégradation des deux molécules figure V.9, mais le taux de germination est encore plus faible pour les solutions non traitées et ne dépasse pas 18 et 23 % pour la caféine et la rhodamine B, respectivement.

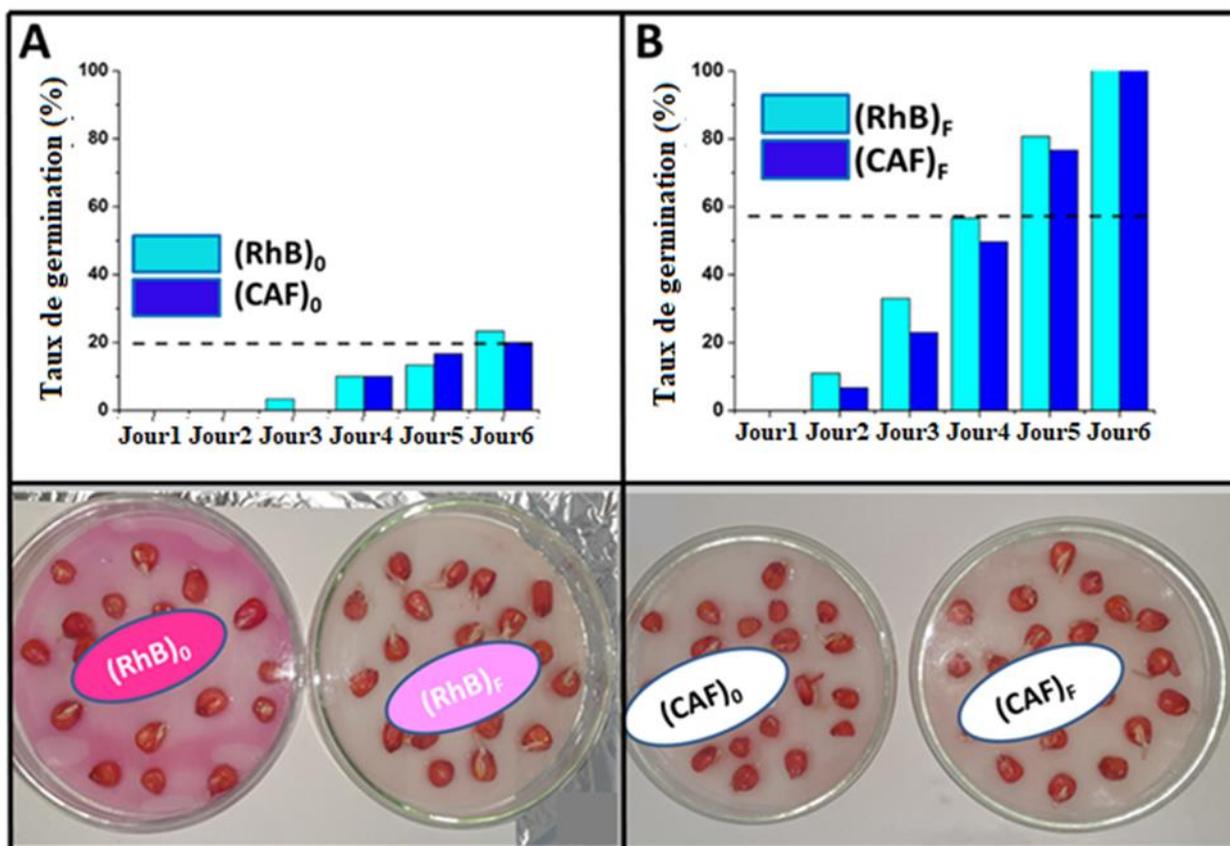


Figure V. 9. Le taux de germination des grains de maïs pendant 6 jours après le traitement (A) et avant le traitement (B) des deux molécules

Conclusion

En résumé, l'hydroxyapatite (HAP) pure a été obtenue avec succès à partir du phosphate naturel marocain et le ZnO-HAP a été synthétisé par une méthode d'impregnation humide. Nous confirmons à partir de ces travaux que les nanocomposites ZnO-HAP étaient des catalyseurs efficaces pour la photodégradation de la rhodamine B et de la caféine dans des solutions aqueuses sous éclairage UV. Une grande quantité de ZnO incorporé sur la surface HAP atteint une activité plus élevée par rapport à la phase vierge de ZnO, grâce à la plus petite taille et une meilleure dispersion du ZnO sur la phase HAP. De plus, la photodégradation cinétique des deux molécules (RhB et CAF) était plus rapide avec le catalyseur 50ZnO-HAP, et le test de germination a donné un indice positif d'une bonne dégradation. En raison de la simplicité et de la flexibilité du processus de synthèse, nous pouvons suggérer d'envisager l'incorporation instantanée de divers photocatalyseurs, tels que le ZnO dopé au cobalt (Co) et au fer (Fe), pour améliorer encore l'efficacité photocatalytique de ces photocatalyseurs.

Références

- [1] A.J. Nathanael, D. Mangalaraj, P. Chi, N. Ponpandian, Mechanical and photocatalytic properties of hydroxyapatite / titania nanocomposites prepared by combined high gravity and hydrothermal process, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 419–426.
- [2] P. Ranjan, R.K. Singh, H. Suematsu, L. Phillip, R. Sarathi, Synthesis of nano-ZnO by wire explosion process and its photocatalytic activity, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1676–1684.
- [3] B.M. Rajbongshi, S.K. Samdarshi, Cobalt-doped zincblende-wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 435–441.
- [4] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebti, Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *J. Hazard. Mater.* 119 (2005) 183–188.
- [5] H. Tanaka, E. Tsuda, H. Nishikawa, M. Fuji, FTIR studies of adsorption and photocatalytic decomposition under UV irradiation of dimethyl sulfide on calcium hydroxyapatite, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 115–119.
- [6] P. Wang, C. Li, H. Gong, X. Jiang, H. Wang, K. Li, Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process, *Powder Technol.* 203 (2010) 315–321.
- [7] A. Nezamzadeh-Ejhieh, Z. Salimi, Heterogeneous photodegradation catalysis of o-phenylenediamine using CuO/X zeolite, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 110–118.
- [8] J.H. Shariffuddin, M.I. Jones, D.A. Patterson, Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1693–1704.
- [9] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, P. Reunchan, N. Umezawa, J. Ye, Recent advances in TiO₂-based photocatalysis, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 12642–12661.
- [10] M. Tsukada, M. Wakamura, N. Yoshida, T. Watanabe, Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO₂, *J. Mol. Catal. A Chem.* 338 (2011) 18–23.

- [11] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 95–101.
- [12] J. Huang, L.C. Wang, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan, Gold nanoparticles supported on hydroxylapatite as high performance catalysts for low temperature CO oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 560–569.
- [13] K. Tanji, J.A. Navio, A.N. Martín-Gómez, M.C. Hidalgo, C. Jaramillo-Páez, J. Naja, H. Hassoune, A. Kherbeche, Role of Fe(III) in aqueous solution or deposited on ZnO surface in the photoassisted degradation of rhodamine B and caffeine, *J. Chemosph.* (2019) 125009.
- [14] H. Nishikawa, K. Omamiuda, Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane, *J. Mol. Catal. A Chem.* 179 (2002) 193–200.
- [15] M.P. Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension, *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2007) 164–170.

Conclusion générale

Notre travail avait comme objectif principal l'étude de la performance des photocatalyseurs à base de ZnO et ZnO modifié par des cobalts et de fer, ainsi de ZnO supporté sur l'hydroxyapatite (HAP) dans la photodégradation des molécules organiques modèles : le bleu de remazol brillant, la rhodamine b et la caféine.

D'après une synthèse bibliographique, et au cours de notre recherche, nous avons procédé dans un premier temps à la caractérisation des photocatalyseurs étudiés. Pour ce faire, différentes techniques ont été utilisées afin d'obtenir des informations concernant leur morphologie, leur composition chimique et leur structure à savoir ; la diffraction des rayons X la spectrométrie fluorescence X, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, la surface spécifique (BET), la spectroscopie à photon X et la microscopie électronique (MEB). Ces analyses montrent que les photocatalyseurs synthétisés ont été bien fait.

Le pH initial a une influence significative sur la photodégradation des molécules, par ailleurs, une étude de l'effet de la masse de photocatalyseur sur la photodégradation nous a permis de conclure que le pourcentage de dégradation est directement proportionnel à la masse du photocatalyseur.

À la fin de cette étude, Il est très important de signaler que l'exploitation de ce type de photocatalyseurs est très intéressante du point de vue économique et applicables au traitement des effluents industriels.

L'interaction de la rhodamine B et de la caféine avec Fe(III) ou Fe(II) a été étudiée dans des milieux homogènes sous éclairage UV et dans un environnement oxygéné. Il a été constaté que Fe(III) joue un rôle important dans la dégradation photoassistée à la fois de la rhodamine B et de la caféine, dans des milieux homogènes, alors que Fe(II) ne joue pas un rôle important dans la dégradation photoassistée des substrats mentionnés. Ces résultats sont pertinents pour expliquer les résultats obtenus avec des photocatalyseurs modifiés au fer dans lesquels la possible lixiviation du fer dans le milieu et la formation éventuelle de complexes entre les espèces de fer et les substrats peuvent avoir des conséquences importantes sur les résultats de dégradation.

Sous éclairage UV, les échantillons de ZnO modifié avec du fer calciné à 200 °C ou à 400 °C ont montré des activités photocatalytiques moindres pour la dégradation de la rhodamine B et de la caféine, probablement par les porteurs de charge de recombinaison dans les phases à faible bande interdite, couplés avec ZnO : β -FeOOH ou ZnFe₂O₄. Cependant, sous illumination visible, aucun de ces échantillons ne présentait d'activité photocatalytique vers la dégradation de la caféine.

Toutefois, les échantillons de ZnO modifié au fer calciné à 200 °C ont montré des valeurs de conversion quasi deux fois supérieures à celles observées pour le même échantillon calciné à 400 °C. On peut en conclure que le système à hétérojonction ZnO/ β -FeOOH a une meilleure activité photocatalytique dans la région visible que le ZnO/ZnFe₂O₄.

Une grande quantité de ZnO incorporé sur la surface HAP obtient une activité plus élevée par rapport à la phase vierge de ZnO, grâce à la plus petite taille et une meilleure dispersion du ZnO sur la phase HAP. De plus, la photodégradation cinétique des deux molécules (RhB et CAF) était plus rapide avec 50ZnO-HAP plus que les autres catalyseurs, et le test de germination a donné un indice positif d'une bonne dégradation.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvrent certains nombres de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation du travail qui porte sur la nécessité de :

- Etudier la photodégradation d'autres molécules organiques ainsi que l'effet de d'autres métaux sur l'efficacité de ZnO.
- Etudier la mise en place pratique de ces catalyseurs dans le domaine du traitement des eaux (agroalimentaires, cosmétique, pharmaceutique) tenant compte des exigences spécifiques de chaque domaine d'application.
- Etudier la toxicité d'une manière approfondie de ces catalyseurs.
- Synthétiser des couches minces à base de ces catalyseurs
- Etudier l'application réelles avec ces catalyseurs.
- Synthèse d'un réacteur prototype pour le traitement des eaux d'épuration de khouribga dans le cadre un projet APPHOS - ID du projet : TRT-NAJ-01/2017 intitulé « Développement d'un prototype de réacteur pour le traitement et le recyclage des eaux usées ».