

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

UNIVERSITE D'OUM EL BOUAGHI

Faculté : Sciences Exactes
Et Sciences De La Nature Et De La Vie



Thèse

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
Doctorat 3ème Cycle

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

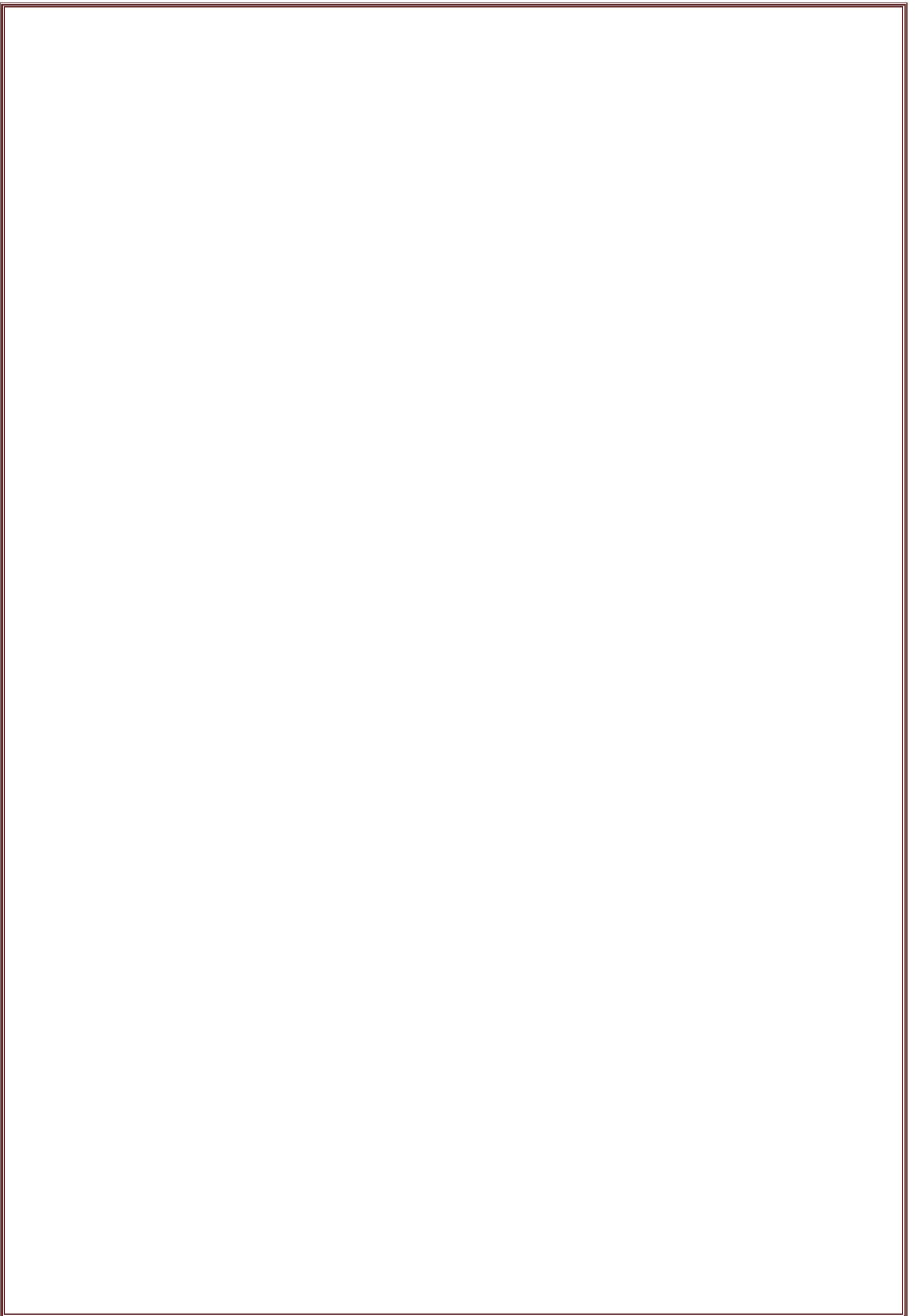
Thème :

Traitement des eaux polluées par les POPs par photocatalyse des oxydes métalliques

Présenté Par :
SELLAM Manel

Thèse soutenue le 01/12/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	SID Assia	Prof.	U.Oum El Bouaghi	Président
02	AZIZI Soulef	MCA	U.Oum El Bouaghi	Rapporteur
03	BOUCHELOUKH Hadjira	Prof.	U.Jijel	Examineur
04	SERAGHNI Nassira	MCA	U.Constantine 1	Examineur
05	HAMADA HAKIM	MCA	U.Oum El Bouaghi	Examineur





Sincère Remercîments

Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu « Allah » Qui nous donne la vie.

Il m'est difficile de trouver les mots justes pour exprimer toute ma gratitude à ceux qui m'ont accompagné tout au long de cette aventure doctorale.

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université d'OUM EL BOUAGHI, sous la Direction de **SID Assia**, Professeur à l'Université d'OUM EL BOUAGHI.*

*Que Dr. **AZIZI Soulef**, Maitre de conférences à l'Université d'Oum el bouaghi et directrice de ma thèse accepte l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail, qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour son aide précieuse et sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime pour sa grande personne ainsi que mon profond respect.*

*Chère Dr. **Bourass Dikra** Maitre-Assistant à l'Université de Souk ahrass, Je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour sa patience, ses conseils avisés et son soutien indéfectible. Son expertise et sa vision ont été des guides précieux dans l'élaboration de cette thèse, et pour votre soutien inestimable tout au long de ma thèse. Votre expertise, votre patience et votre guidance ont été d'une valeur inestimable pour moi. Grâce à votre mentorat, j'ai pu développer mes compétences et approfondir mes connaissances dans mon domaine d'étude.*

*"J'adresse des remerciements particuliers à Prof. **FELLAH Mamoun**» Professeur à l'Université de Khacnhla, qui m'a aidé à corriger et à publier l'article sur cette étude. Merci à Prof. **EL-HITI Gamal A.**» pour ses compétences en anglais, ainsi qu'à tous les autres."*

*Je remercie Prof. **SID Assia**, Professeur à l'Université d'OUM EL BOUAGHI pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de présider ce jury.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Dr. **SERAGHNI Nassira** Maitre de conférences à l'Université de Constantine 1, Prof. **BOUCHELOUKH Hadjira** Professeur à l'Université de Jijel, Dr. **HAMADA Hakim** Maitre de conférences à l'Université d'OUM EL BOUAGHI pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.*

*Je voudrais également remercier chaleureusement **mes collègues** de laboratoire et **les ingénieurs** qui ont contribué à mon projet de recherche. Leur collaboration, leurs idées et leur soutien ont été essentiels pour la réalisation de cette thèse. Leur expertise et leur enthousiasme ont créé un environnement de travail stimulant et inspirant. Je suis profondément reconnaissante d'avoir eu l'opportunité de travailler avec une équipe aussi talentueuse et dévouée. Votre contribution a été cruciale pour la réussite de ce projet. Je suis honorée d'avoir pu collaborer avec vous tous et je suis reconnaissante pour les précieuses leçons que j'ai apprises grâce à vous.*

Merci encore pour votre soutien indéfectible et votre confiance en moi. Je suis fière de ce que nous avons accompli ensemble et je suis impatiente de continuer à contribuer à notre domaine d'étude. Bien à vous.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à cette thèse, je vous adresse mes plus sincères remerciements.



Dédicace

Je tiens à vous dédier ces mots sincères pour exprimer toute ma gratitude et mon amour envers vous. Votre soutien constant, votre présence et votre encouragement ont été des piliers essentiels dans ma vie.

- ★ *À Yemma, pour son amour inconditionnel, ses sacrifices et son soutien indéfectible. Tu as toujours été là pour moi, me guidant avec sagesse et me donnant la force de poursuivre mes rêves. Ta bienveillance et ton amour inconditionnel sont une source d'inspiration pour moi chaque jour.*
- ★ *Mon cher mari, pour sa patience, sa compréhension et son amour sans limite. Merci de croire en moi et de m'accompagner à chaque étape de ce parcours. Tu es mon roc, mon partenaire de vie et mon meilleur ami. Ta présence à mes côtés est un cadeau précieux et je suis reconnaissante pour ton amour inconditionnel, ton soutien constant et ta compréhension.*
- ★ *À Mes chères sœurs, pour leur complicité, leur encouragement et leur présence réconfortante. Vous êtes mes piliers et mes meilleures amies. Vous êtes mes compagnes de vie, mes confidentes. Votre soutien indéfectible et votre soutien mutuel m'ont aidé à surmonter les défis et à célébrer les joies de la vie.*
- ★ *À mes beaux-frères, pour leur soutien et leurs encouragements. Votre bienveillance a été une source précieuse de motivation. Vous faites partie de ma famille et je suis reconnaissante de l'accueil chaleureux que vous m'avez réservé. Votre présence et votre soutien ont renforcé les liens familiaux et ont enrichi ma vie.*
- ★ *À vous tous, je veux exprimer ma profonde gratitude pour tout ce que vous avez fait et continuez de faire pour moi. Votre amour, votre soutien et votre présence sont inestimables. Je suis honorée de faire partie de cette famille aimante et je suis reconnaissante pour chaque moment que nous partageons ensemble. Avec tout mon amour*

Manel

Table des matières

1. INTRODUCTION GENERALE.....	1
-------------------------------	---

CHAPITRE I

I.1 LES COLORANTS	6
I.1.1 Historique des colorants.....	6
I.1.2 Généralité sur les colorants	8
I.1.3 Classification des colorants.....	9
I.1.3.1 Classification chimique	9
I.1.3.2 Classification tinctoriales	9
I.1.4 Utilisation des colorants.....	12
I.1.5 Les colorants et l'environnement	12
I.1.5.1 La toxicité aiguë	12
I.1.5.2 La toxicité chronique	13
I.1.6 Impact des colorants sur l'environnement	13
I.1.7 Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?	14
I.2 PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION DES COLORANTS	14
I.2.1 Généralités sur la photocatalyse.....	15
I.2.1.1 Définition.....	15
I.2.1.1.1 La photocatalyse hétérogène.....	16
I.2.1.2 LE PRINCIPE DE LA PHOTOEXCITATION	17
I.2.1.3 Création et transport des porteurs de charge	17
I.2.1.4 Recombinaison	18
I.2.1.5 Piégeage.....	19
I.2.1.6 Transfert de charges en surface	19
I.2.2 Paramètres influençant le processus catalytique	22
I.2.2.1 Le flux photonique (E).....	22
I.2.2.2 pH.....	23
I.2.2.3 La taille de particules	23
I.2.2.4 La température	23
I.2.2.5 La masse du photocatalyseur	24
I.2.2.6 La longueur d'onde	24
I.2.2.7 La concentration initiale du réactif	24
I.2.3 Applications de la photocatalyse	24
I.3 LES COUCHES MINCES	26
I.3.1 Définition d'une couche mince.....	26
I.3.1.1 Oxyde de Zinc (ZnO)	26
I.3.1.1.1 Structure électronique de bande.....	27
I.3.1.2 Généralités sur le dioxyde d'étain (SnO ₂).....	27

I.3.1.2.1 Propriétés de l'oxyde d'étain(SnO_2)	27
I.3.1.2.2 Propriétés électroniques.....	Erreur ! Signet non défini.
I.3.1.2.3 Propriétés optiques.....	28
I.3.1.2.4 Structure électronique de bande.....	28
I.3.1.3 Applications de SnO_2 et ZnO	28
I.3.1.4 Procèdes d'élaboration des couches minces	29
I.3.1.5 Propriétés et applications des couches minces	30
I.3.1.6 Les avantages principaux des couches minces	30
I.3.1.7 Les inconvénients principaux des couches minces.....	31

CHAPITRE II

II.1	PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	33
II.2	DEPOT PAR SPRAY PYROLYSE	33
II.2.1	Préparation des solutions pour la méthode spray.....	34
II.2.1.1	Dioxyde d'étain	34
II.2.1.1.1	Dioxyde d'étain dope nickel.....	34
II.2.1.2	L'oxyde de zinc	35
II.2.1.2.1	L'oxyde de zinc dope nickel.....	35
II.2.1.2.2	L'oxyde de zinc dope fer	Erreur ! Signet non défini.
II.2.2	Nettoyage des substrats	37
II.2.3	Choix du substrat de dépôt.....	37
II.2.4	Conditions de dépôt :	37
II.3	PROCEDE D'ELABORATION DES COUCHES MINCES DE ZnO et SnO_2	38
II.3.1	Déposition des couches minces.....	38
II.3.2	Le recuit des couches minces	39
II.3.3	Processus d'évolution des gouttelettes entre bec-substrat	40
II.3.4	Reaction chimique sur le substrat (dépôt).....	41
II.3.4.1	Mécanismes réactionnels ZnO	41
II.3.4.2	Mécanismes réactionnels SnO_2	42
II.4	PHOTOCATALYSE	43
II.4.1	Polluant modèle	43
II.4.1.1	La Rhodamine B	43
II.4.1.1.1	Utilisation.....	43
II.4.1.2	Vert de méthyle	44
II.4.1.2.1	Utilisation.....	45
II.4.1.2.2	Toxicité	45
II.4.2	Choix du composé.....	47
II.4.3	Dispositif d'irradiation.....	47
II.5	CARACTERISATION OPTIQUE PAR SPECTROMETRIE UV-VISIBLE	48
II.5.1	Spectrophotométrie ultraviolet-visible.....	48
II.5.2	Analyses par diffraction des rayons X (DRX).....	49

II.5.3 Spectre infrarouge	50
II.5.4 Microscope électronique à balayage MEB	51
II.5.5 Microscope électronique à transmission MET.....	51
II.5.6 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	53

CHAPITRE III

INTRODUCTION.....	54
III.1 DEGRADATION DU VM PAR ZnO PURE ET DOPE Zn _{0.95} Fe _{0.05} O	54
III.1.1 Photolyse directe	54
III.1.2 Caractérisation structurale.....	55
III.1.2.1 Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X	55
III.1.2.2 Taille des grains	56
III.1.3 Caractérisation optique ZnO	57
III.1.3.1 Détermination de l'énergie de la bande interdite des différentes couches d'oxydes métalliques.....	57
III.1.3.2 Effet du pH sur les couches minces de ZnO.....	58
III.1.4 Adsorption du VM sur les couches minces des oxydes métalliques	60
III.1.5 Transformation photocatalytique du VM.....	60
III.1.5.1 Photocatalyse du VM par les couches minces de ZnO.....	60
III.1.5.2 Photocatalyse du VM par les couches minces de Zn _{0.95} Fe _{0.05} O.....	62
III.1.5.3 Influence du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du VM.....	63
III.1.5.4 Influence de l'ajout d'un piège a radicaux hydroxyle sur la dégradation photocatalytique du VM.....	66
III.1.5.5 Dégradation photocatalytique du VM sous irradiation solaire.....	68
III.2 DEGRADATION DU RhB PAR ZnO PUR ET DOPE Zn _{0.97} Ni _{0.03} O	70
III.2.1 Photolyse direct.....	70
III.2.2 Caractérisation structurale.....	71
III.2.2.1 Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	71
III.2.2.2 Analyse par microscopie électronique a balayage (MEB)	75
III.2.2.3 Analyse aux rayons X a dispersion d'énergie (EDX)	77
III.2.2.4 Spectres IR	79
III.2.3 Caractérisation optiques.....	80
III.2.3.2 Transmission optique	80
III.2.3.3 Détermination de l'énergie de la bande interdite des différentes couches d'oxydes métalliques.....	80
III.2.4 Adsorption de la RhB sur les couches minces des oxydes métallique.....	81
III.2.5 Transformation photocatalytique du RhB.....	82
III.4.5.1 Photocatalyse du RhB par les couches minces de ZnO.....	82
III.4.5.2 Influence de la concentration	83
III.4.5.2.1 Influence de la concentration de l'acétate de zinc pur	83
III.4.5.2.2 Influence de la concentration de l'acétate de zinc dope nickel	84
III.4.5.3 Influence du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du RhB	86

III.4.5.4 Influence de l'ajout d'un piège a radicaux hydroxyle sur la dégradation photocatalytique du RhB	91
III.4.5.5 Dégradation photocatalytique du RhB sous irradiation solaire.....	94
III.3 DEGRADATION DU RhB PAR SnO ₂ PUR ET DOPE Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂	98
III.3.1 Caractérisation structurale.....	98
III.3.1.1 Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X	98
III.3.2 Caractérisation optique du SnO ₂ pur et de Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂	102
III.3.2.1 Transmittance optique	102
III.3.3 Transformation photocatalytique du RhB.....	104
III.3.3.1 Photocatalyse du RhB par les couches minces de SnO ₂ et Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂	104
III.3.3.2 Influence du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du RhB	106
III.3.3.3 Influence de l'ajout d'un piège a radicaux hydroxyle sur la dégradation photocatalytique du VM.....	110
III.3.3.4 Dégradation photocatalytique du RhB sous irradiation solaire.....	113

Conclusion générale

Résumé

Listes des Figures

CHAPITRE I

Figure I. 1: Mécanisme de la photocatalyse du SnO ₂ sous irradiation UV.	17
Figure I. 2: Principe de la photocatalyse hétérogène.	21
Figure I. 3: Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.	22
Figure I. 4 :Application de la photocatalyse ZnO, SnO ₂ .	26
Figure I. 5: Techniques de dépôt des couches minces.	30

CHAPITRE II

Figure II. 1: Schéma de la technique spray pyrolyse	36
Figure II. 2 : Boîte des lames en verre	37
Figure II. 3: Dispositif expérimental de la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique.	39
Figure II. 4: Four-thermique de type Linn High therm.	40
Figure II. 5: Description des processus de l'évolution de la goutte avec l'augmentation de la température du substrat.	40
Figure II. 6: Le spectre de la lampe Philips TLAD 15 W/05.	47
Figure II. 7: lampe fluorescent de type «Philips TLAD 15 W/05»	47
Figure II. 8: Présentation photographique et schématique du spectromètre UV-visible.	49
Figure II. 9: appareil de diffraction des rayons X (DRX) « ARL EQUINOX 100 X-Ray Diffractomètre ».	50
Figure II. 10: Image de l'appareil du spectrophotomètre IR.	51
Figure II. 11: Microscopie électronique à balayage et ses accessoires	52
Figure II. 12: Spectroscopie de l'énergie des rayons X	54

CHAPITRE III

Figure III. 1: Evolution du spectre UV-visible de phototransformation directe d'une solution VM = 5×10^{-5} M, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	54
Figure III. 2: Cinétique de la photolyse directe, en fonction du temps, d'une solution VM = 5×10^{-5} M, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	55
Figure III. 3: Spectre de diffraction rayons X des couches minces de ZnO et Zn _{0.95} Fe _{0.05} O.	56
Figure III. 4: Courbes de la transmittance des différentes couches minces de ZnO et Zn _{0.95} Fe _{0.05} O.	57
Figure III. 5: Détermination de l'énergie de la bande gap par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h \nu)^2$ avec $h\nu$ des différentes couche mince ZnO et Zn _{0.95} Fe _{0.05} O préparée à 400°C.	58

Figure III. 6: Évolution des courbes de la transmittance des différentes couches d'oxydes de zinc en fonction du pH.	59
Figure III. 7: Adsorption d'une solution VM= 5×10^{-5} M sur les couches minces de ZnO et Zn _{0.95} Fe _{0.05} O.	60
Figure III. 8: Evolution du spectre UV-visible de transformation photocatalytique d'une solution VM = 5×10^{-5} M en présence des couches minces de ZnO, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	61
Figure III. 9: Cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution de VM= 5×10^{-5} M, en présence des couches minces de 0,5M ; ZnO, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	61
Figure III. 10: Dégradation photocatalytique d'une solution de VM en fonction du temps en présence des couches minces de Zn _{0.95} Fe _{0.05} O, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	62
Figure III. 11: Comparaison des cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution de VM= 5×10^{-5} M, en présence des couches minces de ZnO et Zn _{0.95} Fe _{0.05} O irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	63
Figure III. 12: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d'une solution VM= 5×10^{-5} M à différents pH, en présence des couches de ZnO, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	64
Figure III. 13: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d'une solution VM= 5×10^{-5} M à différents pH, en présence des couches M : Zn _{0.95} Fe _{0.05} O, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	64
Figure III. 14: Modification de la charge de la surface du ZnO en fonction du pH.	65
Figure III. 15: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d'une solution VM= 5×10^{-5} M, en présence des couches de ZnO et de 2% d'isopropanol, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.	67
Figure III. 16: Evolution du spectre UV-visible lors de la transformation photocatalytique d'une solution VM = 5×10^{-5} M en présence des couches minces de ZnO, sous irradiation solaire.	68
Figure III. 17: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d'une solution VM= 5×10^{-5} M, en présence des couches de ZnO sous irradiation solaire.	69
Figure III. 18: Evolution du spectre UV-visible de phototransformation directe d'une solution RhB = 10^{-5} M, irradiée à des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 450 nm.	70
Figure III. 19: Cinétique de la photolyse directe d'une solution RhB = 10^{-5} M, irradiée à des longueurs d'ondes comprise entre 350 et 450 nm.	71
Figure III. 20: modèles DRX de ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.03} O préparés par la méthode de pulvérisation pyrolytique.	72
Figure III. 21: SEM de ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.03} O films a différent précurseur de concentrations. (a, b) 0,5M:ZnO, (c, d) 0.1M: Zn _{0.97} Ni _{0.03} O, (e, f) 0,3M: Zn _{0.97} Ni _{0.03} O, and (g, h) 0,5M: Zn _{0.97} Ni _{0.03} O.	77
Figure III. 22: TEM de Zn _{0.97} Ni _{0.03} O couches minces.	77

Figure III. 23: spectres EDX de films de ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.03} O avec différentes concentrations de précurseurs. (a) 0,5 M : ZnO, (b) 0.1 M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O, (c) 0,3 M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O et (d) 0,5 M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O.	78
Figure III. 24: spectre IR des couches minces de ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.01} O a différent concentrations (0.1, 0,3, and 0,5M).	79
Figure III. 25: variation du spectre de transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.03} O avec différentes concentrations (0.1, 0,3 et 0,5 M).	80
Figure III. 26: La bande interdite optique (E _g) des films minces de ZnO déposés par pyrolyse par pulvérisation de films minces de ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.03} O à différentes concentrations.	81
Figure III. 27: Adsorption d'une solution du RhB= 10 ⁻⁵ M sur des couches minces de ZnO élaborées par la méthode de spray pyrolyse avec différentes concentrations de la solution d'acétate de zinc.	82
Figure III. 28: Evolution du spectre UV visible de transformation photocatalysé d'une solution RhB =10 ⁻⁵ M en présence des couches minces de 0,5M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O, irradiée à une longueur d'onde irradiée entre 350 et 450 nm.	83
Figure III. 29: Dégradation photocatalytique de la solution de RhB et variation de ln (DO ₀ /DO) en fonction du temps en présence de films minces de 0,5M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O	83
Figure III. 30: (a) Dégradation photocatalytique de la solution de RhB et variation de ln (DO ₀ /DO) en fonction du temps en présence de films minces de ZnO avec différentes concentrations.	84
Figure III. 31: (a) Dégradation photocatalytique de la solution de RhB et variation de ln (DO ₀ /DO) en fonction du temps en présence de films minces de Zn _{0.97} Ni _{0.03} O avec différentes concentrations.	85
Figure III. 32: (a) Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et (b) Variation de ln (OD ₀ /OD) en fonction du temps en présence d'une fine couche d'oxydes métalliques des couches minces de ZnO avec des concentrations de précurseur 0.1, 0,3, 0,5 M et de pH différent.	87
Figure III. 33: (a) Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et (b) Variation de ln (OD ₀ /OD) en fonction du temps en présence d'une fine couche d'oxydes métalliques des couches minces de Zn _{0.97} Ni _{0.03} O avec des concentrations de précurseur 0.1, 0,3, 0,5 M et de pH différent.	89
Figure III. 34: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et variation de ln (DO ₀ /DO) en fonction du temps en présence d'alcool ZnO et Zn _{0.97} Ni _{0.03} O avec différent concentration fine couche d'oxydes métalliques avec concentration différente.	93
Figure III. 35: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et Variation de ln (DO ₀ /DO) en fonction du temps en présence d'alcool ZnO avec différent concentration. Fine couche de métal oxyde avec différentes sources de lumière.	96
Figure III. 36: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et Variation de ln (DO ₀ /DO) en fonction du temps en présence d'alcool Zn _{0.97} Ni _{0.03} O avec différent concentration. Fine couche de métal oxyde avec différentes sources de lumière.	97
Figure III. 37: XRD pour les films minces SnO ₂ et Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂	98

Figure III. 38: Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde des films SnO ₂ et Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ avec différentes concentrations (0,1, 0,3 et 0,5) M.	102
Figure III. 39: Le graphique de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ déposés sur des substrats de verre à différentes concentrations de précurseurs (0.1. 0,3 et 0,5) M	103
Figure III. 40: spectre IR de SnO ₂ et Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ couche minces déposé par la méthode spray pyrolyse a diffèrent précurseur concentrations (0.1. 0,3 and 0,5) M.	104
Figure III. 41: Evolution du spectre UV visible de transformation photocatalysée d'une solution RhB. Et Dégradation photocatalytique d'une solution RhB de films minces SnO ₂ et Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ préparés avec différentes concentrations.	105
Figure III. 42: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces SnO ₂ préparés avec différents pH et concentrations.	107
Figure III. 43: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ préparés avec différents pH et concentrations.	108
Figure III. 44: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces SnO ₂ préparés avec présence et absence d'alcool.	111
Figure III. 45: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces SnO ₂ et Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ préparés avec présence et absence d'alcool.	112
Figure III. 46: dégradation Photocatalytique de la RhB solution en présence de l'alcool et les couches minces de Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ avec diffèrent sources de lumière.	115

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes:	7
Tableau I. 3: Classification tinctoriale	10
Tableau I. 2: Classification chimique des colorants.....	11

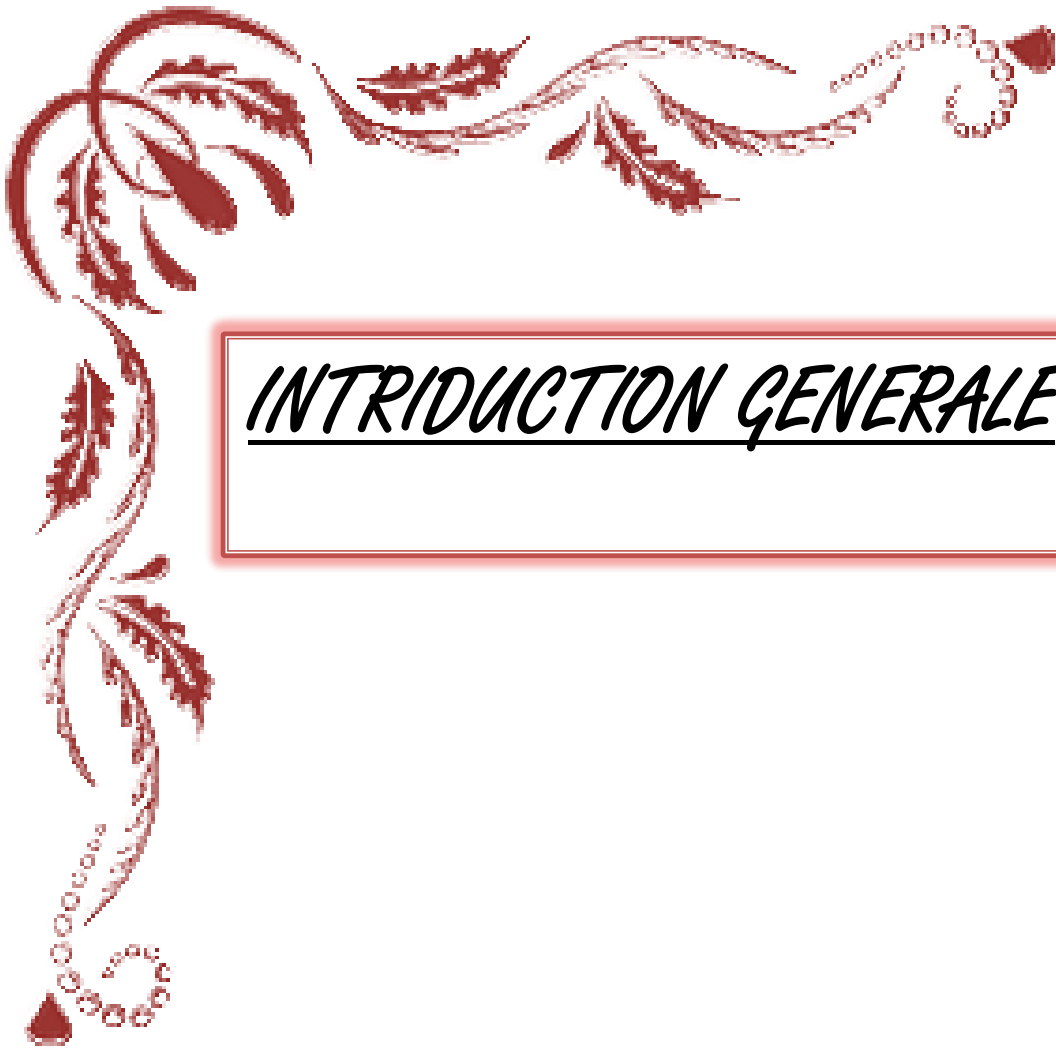
CHAPITRE II

Tableau II. 1: Structure chimique du colorant.....	46
Tableau II. 2 : Les conditions de mesure du diffractomètre.....	50

CHAPITRE III

Tableau III. 1: Taille des grains, des couches minces de ZnO et $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$	56
Tableau III. 2: Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du VM en présence d'une couche d'oxyde de zinc à des différents pH, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.....	65
Tableau III. 3: Les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie lors de la transformation photocatalytique d'une solution VM= $5 \times 10^{-5}M$ en présence de couches ZnO sans et avec 2% d'isopropanol.	67
Tableau III. 4: Taille des grains (D_{ave}), la déformation du réseau, la densité de dislocation et la Largeur à mi-hauteur (FWHM) des films de ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$	73
Tableau III. 5: Constantes de réseau, volume cellulaire (V), fraction de remplissage atomique (APF), paramètre de position (u), volume de cristallite (L) des films minces.....	75
Tableau III. 6: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de ZnO a différent concertation irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.....	84
Tableau III. 7: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ a différent concertation irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm	85
Tableau III. 8: regroupent les taux de dégradation, les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de ZnO à des concentrations de précurseur de 0,1, 0,3 et 0,5 M, à différents pH, sous irradiation à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 450 nm.	88
Tableau III. 9: regroupent les taux de dégradation, les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ à des concentrations de précurseur 0,1, 0,3 et 0,5 M, à différents pH, sous irradiation à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 450 nm.	90

Tableau III. 10: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de 0,5M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ et 0,5M : ZnO a différent concertation avec l'absence et l'ajout de l'alcool irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.....	94
Tableau III. 11: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de 0,5M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ et 0,5M : ZnO a différent concertation irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm et sous la lumière solaire	95
Tableau III. 12: distance interplanaire, taille des grains (Dave), déformation du réseau, densité de dislocation, FWHM et degré de cristallinité des films SnO_2 et $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$	100
Tableau III. 13: Les constantes de réseau, le rapport de réseau, le volume cellulaire (V), la fraction de remplissage atomique (APF), le paramètre de position (u), le volume de cristallite, la longueur de liaison et les angles de réseau parmi les films SnO_2 et $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$ avec divers concentrations de précurseurs.	101
Tableau III. 14: Influence de diverses concentrations de précurseurs de SnO_2 et $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$ sur les paramètres cinétiques de dégradation phototocatalytique du RhB.....	105
Tableau III. 15: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la photocatalyse du RhB avec 0,5 M SnO_2	109
Tableau III. 16: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la Photocatalyse du RhB avec 0.1. 0,3. 0,5 M : $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$	109
Tableau III. 17: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la Photocatalyse du RhB avec 0.1. 0,3. 0,5 M : SnO_2 . $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$ et alcool Comparaison	113
Tableau III. 18: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la Photocatalyse du RhB avec 0.1. 0,3. 0,5 M : $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$ avec lampe UV et lumière solaire Comparaison ..	114



INTRIDUCTION GENERALE

Les déchets liquides industriels sont issus des processus d'extraction ou de transformation des matières premières pour la production de biens industriels ou de consommation ¹. Leur nature variée entraîne des fluctuations en quantité et en qualité, selon le procédé et le secteur industriel concernés ². Ces déchets contiennent souvent une diversité de polluants chimiques, qu'ils soient solides ou dissous, incluant des matières organiques et minérales, des métaux, des hydrocarbures, des solvants, des polymères, des huiles, des graisses, des sels, et des colorants, présentant différents niveaux de toxicité ³.

La diversité des types d'effluents et des industries exige une approche spécifique pour leur traitement. Les technologies de traitement des eaux usées doivent répondre aux critères de performance et de fiabilité propres à chaque effluent, tout en respectant les exigences réglementaires environnementales et économiques, ainsi que les contraintes particulières des industries, comme l'espace disponible. La gestion des polluants, notamment des micropolluants résistants au traitement biologique, représente un défi majeur pour les stations de traitement des eaux usées. Ces micropolluants peuvent s'accumuler dans l'environnement et présenter des risques pour la santé et l'écosystème ⁴.

Les recherches sur le traitement et le recyclage des eaux usées se concentrent sur l'amélioration de la caractérisation des effluents et le développement de techniques de traitement plus efficaces. Certains procédés de dégradation ou d'élimination des polluants organiques, comme la biodégradation, nécessitent une caractérisation approfondie de l'effluent et un prétraitement adapté. Ces méthodes, basées sur le potentiel oxydant des microorganismes, sont adaptées aux eaux contenant des polluants oxydables, biodégradables.

Problématique

Pour résoudre le problème de pollution de l'eau et respecter les normes strictes sur les rejets d'eaux résiduelles, l'Algérie a mis en place une réglementation (Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993) concernant les rejets d'effluents dans le milieu hydrique ^{5, 6, 7}. Les colorants, utilisés dans les industries telles que les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et textiles, sont particulièrement problématiques en raison de leur stabilité chimique et leur difficulté à être biodégradés par les méthodes classiques ⁸. La production mondiale des colorants, estimée à plus de 800 ktonnes/an ⁹.

Les techniques de traitement des eaux usées sont classées en trois types : physiques (adsorption, filtration, coagulation, floculation) ^{10, 11}, chimiques (chloration, ozonation,

oxydation)¹² et biologiques (boue activée)^{13,14}. Cependant, ces méthodes ont des limites, notamment leur coût élevé, la formation de sous-produits nocifs, et leur inefficacité face aux substances difficilement biodégradables ou toxiques^{15,16}.

Les progrès récents dans le traitement de l'eau se sont concentrés sur les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)^{17,18} qui reposent sur la formation d'oxydants puissants et très réactifs, comme les radicaux hydroxyle (HO[·])^{19,20}. Ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels et peuvent minéraliser les composés organiques en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O^{21,22,23}. Ces procédés sont prometteurs pour traiter les effluents contenant des polluants toxiques et récalcitrants^{24,25}.

Objectifs de la thèse

Parmi les polluants majeurs difficiles à éliminer figurent les composés benzéniques et phénoliques, les composés chlorés et polychlorés, les herbicides, les pesticides, les détergents, les tensioactifs et les colorants des fabriques de textiles²⁶. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) se sont révélés efficaces pour traiter ces polluants récalcitrants en permettant leur dégradation totale et la réduction de la toxicité de l'effluent²⁷. Ces procédés produisent des espèces actives comme les radicaux hydroxyle. La photocatalyse, notamment la photocatalyse hétérogène, est une méthode économique pour minéraliser des composés organiques en CO₂ et H₂O²⁸.

La photocatalyse repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, générant des oxydants puissants tels que le radical hydroxyle et l'anion superoxyde. Les semi-conducteurs comme le dioxyde d'étain (SnO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont fréquemment utilisés pour leurs stabilité, leurs disponibilité et leurs faible coût^{29,30}, ainsi que leur non toxicité³¹. Cependant, leur faible absorption de la lumière visible limite leur efficacité. Pour améliorer l'activité photocatalytique, des dopants comme le nickel (Ni) et le fer (Fe) peuvent être incorporés, formant des composés comme ZnO -Ni et ZnO -Fe, qui présentent des performances accrues.

Les développements en photocatalyse ouvrent la voie à de nombreuses applications, y compris les surfaces autonettoyantes et le traitement de l'eau. Dans ce contexte, l'étude actuelle se concentre sur la décoloration de la Rhodamine B et du Vert de Méthyle par photocatalyse hétérogène utilisant SnO₂ et ZnO nanostructurés, produits par synthèse par

spray pyrolyse et caractérisés par leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Les résultats montrent des performances prometteuses pour ces supports en verre.

L'objectif principal de cette thèse se divise en deux volets, dont le premier se focalise sur l'élaboration des semi-conducteurs, à base de Zn et de Sn fixés sur des supports, pour cela nous avons choisi le verre comme première étape. Le deuxième volet s'intéresse à une étude détaillée visant la capacité photocatalytique des semi-conducteurs élaborés vis-à-vis des polluants organiques récalcitrants, puis le remplacement de la lumière artificielle issue des lampes par la lumière solaire.

Sur le plan économique, la séparation fixation des semi-conducteurs nous permis de réduire le coups de la récupération du photocatalyseur (semi-conducteur) depuis les suspensions aqueuses, après traitement photocatalytique. D'une autre part le coup du traitement photocatalytique est énormément réduit par le remplacement de la lumière artificiel par la lumière solaire gratuite et renouvelable, le coup et encore abaissé après dopage des semi-conducteurs, qui mené à élargir le spectre d'exploitation vers les longueurs d'onde les plus élevées.

Organisation du Manuscrit

La présente thèse est structurée en trois chapitres.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique, permet d'offre une vue d'ensemble des colorants et des procédés physicochimiques de traitement des polluants organiques. Il couvre les définitions des couches minces et leurs applications, les différentes techniques d'élaboration, les principaux procédés d'oxydation avancée, et les propriétés essentielles de l'oxyde de zinc (ZnO) et du dioxyde d'étain (SnO₂). Il aborde également les généralités sur les colorants, le principe de la photocatalyse, et le dopage des semi-conducteurs.

Chapitre 2 : Partie expérimentale, décrit la méthode de synthèse du photocatalyseur utilisé, en particulier la méthode de spray ultrasonique pour déposer les couches minces d'oxydes métalliques. Il présente le dispositif d'irradiation photocatalytique et les techniques de caractérisation des couches minces.

Chapitre 3 : Résultats et discussion ; l'activité photocatalytique des catalyseurs élaborés (ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂) a été étudiée sur les polluants modèles de notre choix, qui étaient : le Vert de Méthyle (VM) et la Rhodamine B

(RhB). Les photocatalyseurs ont été soumis à une étude structurale et optique. Divers paramètres ont été examinés lors de la préparation des semi-conducteurs, tels que le dopage, la concentration de la solution précurseur. L'influence du pH du milieu réactionnel lors de la photocatalyse a été examinée, afin d'optimiser l'activité photocatalytique. Dans le but de connaître la contribution des radicaux hydroxyle au mécanisme photocatalytique, nous avons procédé à l'ajout d'un piège à radicaux hydroxyle tel que l'isopropanol à la réaction photocatalytique. En fin, la réalisation des réactions de la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire.

Conclusion générale

La conclusion synthétise les principaux résultats et propose des perspectives de recherche, tant pour la problématique scientifique initiale que pour des applications environnementales à grande échelle.

Référence introduction

¹ Normandin, D., Sauvé, S., & McDonald, M. (2016). L'économie circulaire: Une transition incontournable. Les Presses de l'Université de Montréal.

² Chapoutot, P., Rouille, B., Sauvant, D., & ReNAUD, B. (2018). Les coproduits de l'industrie agro-alimentaire: des ressources alimentaires de qualité à ne pas négliger. *INRAE Productions Animales*, 31(3), 201-220.

³ Kurade, M. B., Waghmode, T. R., Patil, S. M., Jeon, B. H., & Govindwar, S. P. (2017). Monitoring the gradual biodegradation of dyes in a simulated textile effluent and development of a novel triple layered fixed bed reactor using a bacterium-yeast consortium. *Chemical Engineering Journal*, 307, 1026-1036.

⁴ Qamar, M. A., Shahid, S., Javed, M., Shariq, M., Fadhali, M. M., Madkhali, O., ... & Al Nasir, M. H. (2022). Accelerated Decoloration of organic dyes from wastewater using ternary Metal/g-C₃N₄/ZnO nanocomposites: an investigation of impact of g-C₃N₄ concentration and Ni and Mn doping. *Catalysts*, 12(11), 1388.

⁵ Bouras, D., Fellah, M., Mecif, A., Barillé, R., Obrosof, A., & Rasheed, M. (2023). High photocatalytic capacity of porous ceramic-based powder doped with MgO. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 60(1), 155-168.

⁶ Enneffatia, M., Rasheed, M., Louatia, B., Guidaraa, K., Shihab, S., & Barillé, R. (2021, March). Investigation of structural, morphology, optical properties and electrical transport conduction of Li_{0.25}Na_{0.75}CdVO₄ compound. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1795, No. 1, p. 012050). IOP Publishing.

⁷ Kabir, M. H., Ali, M. M., Kaiyum, M. A., & Rahman, M. S. (2019). Effect of annealing temperature on structural morphological and optical properties of spray pyrolyzed Al-doped ZnO thin films. *Journal of Physics Communications*, 3(10), 105007.

⁸ Aji, M. P., Wiguna, P. A., Karunawan, J., & Wati, A. L. (2017). Removal of heavy metal nickel-ions from wastewaters using carbon nanodots from frying oil. *Procedia engineering*, 170, 36-40.

⁹ Sun, C., Yang, J., Xu, M., Cui, Y., Ren, W., Zhang, J., ... & Liang, B. (2022). Recent intensification strategies of SnO₂-based photocatalysts: A review. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131564.

¹⁰ RATIBA, B. L., & L'KHAIRE, B. O. (2021). Traitement photocatalytique des substances pharmaceutique émergentes—Etude cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation et désactivation antibiotique de l'amoxicilline.

¹¹ Zinatloo-Ajabshir, S., Morassaei, M. S., & Salavati-Niasari, M. (2019). Facile synthesis of Nd₂Sn₂O₇-SnO₂ nanostructures by novel and environment-friendly approach for the photodegradation and removal of organic pollutants in water. *Journal of Environmental Management*, 233, 107-119.

¹² Lu, S., Zhang, Y., Liu, J., Li, H. Y., Hu, Z., Luo, X., ... & Liu, H. (2021). Sensitive H₂ gas sensors based on SnO₂ nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 345, 130334.

¹³ Liu, K., Ganesh, K. S., Nie, J., He, Z., Xia, C., Dong, W., ... & Wang, B. (2020). Characterizing the blocking electron ability of the Schottky junction in SnO₂-SDC semiconductor-ionic membrane fuel cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(28), 10357-10368.

¹⁴ Crini, G., Montiel, A. J., & Badot, P. M. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté.

¹⁵ Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.

¹⁶ RAHAL, D. R., & TOUBI, N. (2023). Etude de l'efficacité du processus de chloration au niveau de la station de traitement de l'eau du barrage Bouhamdane-Guelma.

¹⁷ Kumaravelan, S., Seshadri, S., Suresh, R., Ravichandran, K., Sathishkumar, P., Shanthaseelan, K., & Suganthi, N. (2021). Effect of Zn dopant on SnO₂ nano-pyramids for photocatalytic degradation. *Chemical Physics Letters*, 769, 138352.

¹⁸ Joseph, D. P., Radha, R., Fernandes, J. M., Muniramaiah, R., Purushothamreddy, N., Kovendhan, M., & Venkateswaran, C. (2022). Investigation of the transparent conducting properties of spray-pyrolyzed Li and F co-doped SnO₂ thin film electrodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(11), 8435-8445.

¹⁹ Shanker, G., Prathap, P., Srivatsa, K. M. K., & Singh, P. (2019). Effect of balanced and unbalanced magnetron sputtering processes on the properties of SnO₂ thin films. *Current Applied Physics*, 19(6), 697-703.

²⁰ Mwafy, E. A., & Mostafa, A. M. (2020). Efficient removal of Cu (II) by SnO₂/MWCNTs nanocomposite by pulsed laser ablation method. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 24, 100591.

²¹ Nikiforov, A., Timofeev, V., Mashanov, V., Azarov, I., Loshkarev, I., Volodin, V., ... & Korolkov, I. (2020). Formation of SnO and SnO₂ phases during the annealing of SnO (x) films obtained by molecular beam epitaxy. *Applied Surface Science*, 512, 145735.

²² Chergui–Bouafia, S., & Alloune, R. (2007). Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, 163-170.

²³ SAMIRA, M. S. (2011). Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).

²⁴ Duverneuil, P., Maury, F., Pebere, N., Senocq, F., & Vergnes, H. (2002). Chemical vapor deposition of SnO₂ coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes. *Surface and Coatings Technology*, 151, 9-13.

²⁵ Lim, S. S., Baek, I. H., Kim, K. C., Baek, S. H., Park, H. H., Kim, J. S., & Kim, S. K. (2019). Atomic layer deposition of SnO₂ thin films using tetraethyltin and H₂O₂. *Ceramics International*, 45(16), 20600-20605.

²⁶ Bouhelassa, M. (2017). Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif.

²⁷ Liu, D., Pan, J., Tang, J., Liu, W., Bai, S., & Luo, R. (2019). Ag decorated SnO₂ nanoparticles to enhance formaldehyde sensing properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 124, 36-43.

²⁸ Muhammad, S. K., Hassan, E. S., Qader, K. Y., Abass, K. H., Chiad, S. S., & Habubi, N. F. (2020). Effect of vanadium on structure and morphology of SnO₂ thin films. *Nano Biomedicine and Engineering*, 12(1), 67-74.

²⁹ Farrell, L., Norton, E., O'Dowd, B. J., Caffrey, D., Shvets, I. V., & Fleischer, K. (2015). Spray pyrolysis growth of a high figure of merit, nano-crystalline, p-type transparent conducting material at low temperature. *Applied Physics Letters*, 107(3).

³⁰ Huang, F., Chen, L., Wang, H., & Yan, Z. (2010). Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 250-256.

³¹ Kadri, E., Dhahri, K., Barillé, R., & Rasheed, M. (2021). Novel method for the determination of the optical conductivity and dielectric constant of SiGe thin films using Kato-Adachi dispersion model. *Phase Transitions*, 94(2), 65-76.



CHAPITRE 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Depuis des temps immémoriaux, l'homme a fait usage de colorants pour teindre ses vêtements, colorer sa nourriture et orner son habitat. Dès l'Antiquité, il a su extraire des pigments de végétaux tels que l'indigo, et d'animaux comme le carmin, obtenu à partir de la cochenille. Ce processus a favorisé le développement du commerce entre différentes civilisations de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est perpétuée jusqu'à la première moitié du XIXe siècle, où ils ont été progressivement remplacés par des colorants synthétiques mieux adaptés à de nombreux usages spécifiques (en 1988, la production française a atteint 46 500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamines), qui conduisent à des réactions de diazotation et de copulation. Les origines de la teinture remontent à l'Antiquité égyptienne, où les Égyptiens teignaient leurs tissus en rouge ou en bleu à l'aide de matières naturelles. Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et les étoffes du Moyen Âge témoignent de l'importance de la couleur à travers toutes les périodes de l'histoire ¹.

En raison de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques, la dégradation de ces colorants est difficile. Même à de faibles concentrations, la présence de colorants dans l'eau est très visible et indésirable. Elle entrave la pénétration de la lumière, ce qui nuit à la photosynthèse.

Avec une préoccupation croissante pour la protection de notre environnement, en particulier en ce qui concerne la gestion de l'eau et de l'air, la photocatalyse est devenue une technique verte de premier plan de nos jours. Cette méthode est au cœur de nombreuses applications industrielles, notamment le traitement de l'air et de l'eau, les matériaux autonettoyants, la destruction des micro-organismes, la production d'hydrogène, etc. Elle repose sur la génération de radicaux hydroxyle OH[•] en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants. Dans cette revue bibliographique, nous avons tenté de donner un aperçu général des colorants, de cette technique et des principaux facteurs qui influent sur son activité photocatalytique.

I.1 LES COLORANTS

I.1.1 Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo ².

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin ³, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé ⁴.

En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels ⁵. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991⁶ (pas de données récentes sur la production actuelle). On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colorant Index ⁷. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus un groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur n'est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des

complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule ⁸.

Un colorant est une substance chimique capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille ⁹. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique. Sa couleur dépend essentiellement de sa structure : tous comportent plusieurs liaisons conjuguées, elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement de la lumière ¹⁰. Les substances colorantes sont caractérisées par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée se produit par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion. En général, les colorants se composent d'un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Les chromophores sont des groupes non saturés qui contiennent des électrons et/ou des doublets libres d'électrons, appelés électrons π , situés sur des hétéroatomes tels que l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants présentent souvent des groupes auxochromes, qui peuvent augmenter ou modifier la couleur due au chromophore. La modification de la coloration est provoquée par les doublets libres de l'auxochrome, entraînant un déplacement des bandes d'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées ¹¹. Les groupes chromophores et auxochromes les plus significatifs sont classés par intensité décroissante dans le tableau I.1.

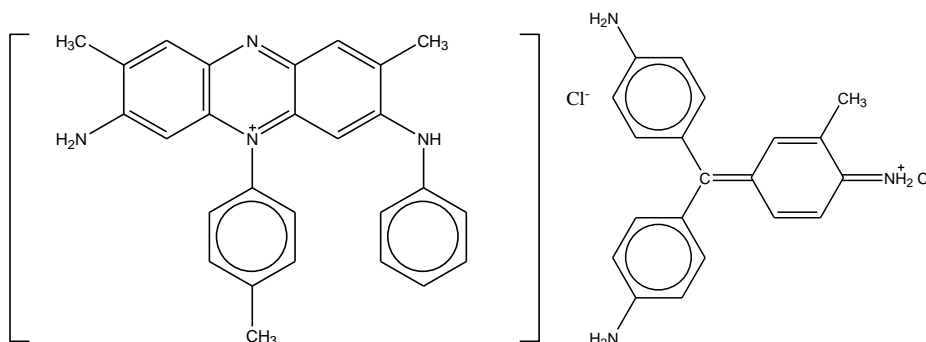
Tableau I. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes ¹².

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O-)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl(=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl(-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro(-NO ₂)	Alkoxy(-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.1.2 Généralité sur les colorants

Un colorant est une substance, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Humanité ont été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale. Les colorants synthétiques ont été nés en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve ou mauvéine ou pourpre d'aniline" (aniline, colorant basique)¹³. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet¹⁴. Et de la fuchsine par Verguin en 1858.¹⁵



Mauvéine

Fuchsine

Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude

à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression. Ils doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photocatalytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques ¹⁶.

I.1.3 Classification des colorants

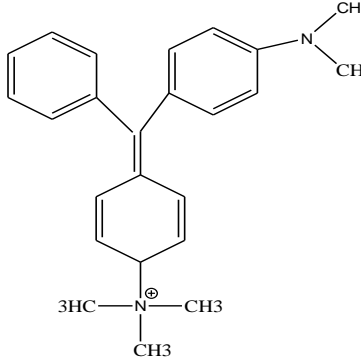
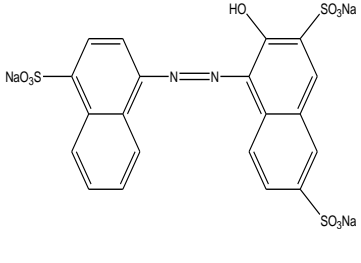
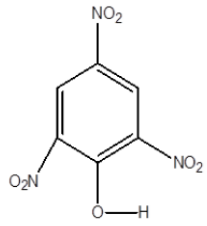
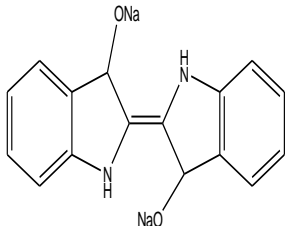
I.1.3.1 Classification chimique

La classification des colorants en fonction de leur structure chimique est basée sur la nature du groupe chromophore ¹⁷. Bien que cette classification soit utile pour les fabricants de colorants, les teinturiers préfèrent souvent une classification basée sur les domaines d'application ¹⁸. Cela leur permet d'obtenir des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres, et sur la nature de la fixation ¹⁹. La force de cette fixation varie en fonction du type de liaison entre le colorant et le substrat, qu'il s'agisse d'une liaison ionique, hydrogène, de *Van der Waals* ou covalente ²⁰.

I.1.3.2 Classification tinctoriales

Si la classification tinctoriale présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application ²¹. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes ²².

Tableau I. 2: Classification tinctoriale

Classification tinctoriale	Groupes auxochromes
<p>BASIQUES OU CATIONIQUES (RNH₂): La catégorie des colorants basiques se distingue par leurs teintes vives et éclatantes. Ils se caractérisent par de larges molécules et sont des sels solubles dans l'eau. Leur affinité principale est avec la laine et la soie, bien qu'ils puissent également être utilisés sur le coton. Cependant, leur solidité sur ces fibres est relativement faible ²³. Ces colorants ont retrouvé un intérêt particulier avec l'avènement des fibres acryliques, sur lesquelles ils offrent des teintes vives et résistantes ²⁴.</p>	
<p>ACIDES OU ANIONIQUES (SO₃Na): Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles ²⁵.</p>	
<p>DIRECTS HYDROXYL(-OH): contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule ²⁶.</p>	
<p>INDIGO ACCEPTEUR D'ELECTRONS (Na+):</p> <p>Peu solubles dans l'eau, les colorants indigoïdes sont appliqués sur la fibre après avoir été transformés en leurs formes réductrices par une réduction alcaline. Le processus de teinture se conclut par la réoxydation du colorant sur la fibre, lui rendant sa forme insoluble initiale. Renommés pour leur résistance aux divers agents de dégradation tels que le lavage et les rayons solaires, ces colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile. En dehors de cela, ils sont également employés comme additifs dans les produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans certains diagnostics médicaux ²⁷.</p>	

AZOÏQUES (-N=N) : caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N=N-) ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation ²⁸. Ils sont Cancérigènes, toxiques pour les poissons

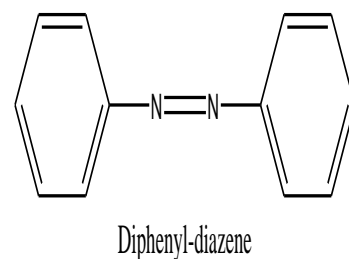
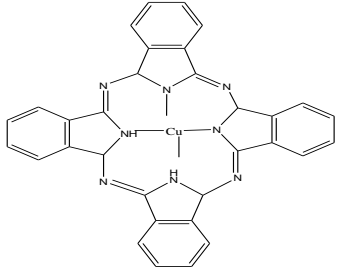
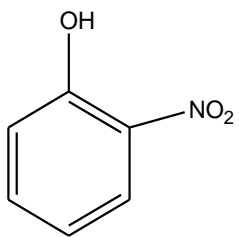
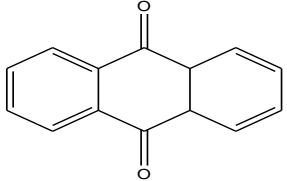
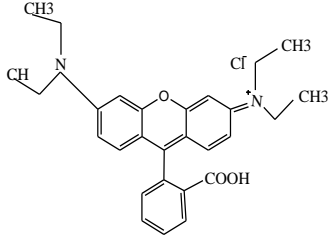


Tableau I. 3: Classification chimique des colorants

CLASSIFICATION CHIMIQUE	GROUPES CHROMOPHORES
<p>LES PHTALOCYANINES : Ils possèdent une structure complexe centrée sur l'atome de cuivre, et sont produits par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) ²⁹ cette catégorie des colorants sont Résistants à la dégradation, polluent les eaux de surface</p>	
<p>NITRES ET NITROSES : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne ³⁰. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ³¹.</p>	 <p style="text-align: center;">2-Nitro-phenol</p>
<p>ANTHRAQUINONIQUES (=C=O): Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ³². Ils sont Non biodégradables, persistent dans l'environnement</p>	 <p style="text-align: center;">4a,9a-Dihydro-anthraquinone</p>
<p>XANTHENES, ALKOXYL (-OR) : dont le composé le plus connu est la fluorescéine halogénée, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression ³³.</p>	

I.1.4 Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie et un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement Ils sont employés dans les domaines suivants ³⁴:

- L'industrie des fibres textile, fourrure, cuir, bois, (textiles à usage médical...).
- L'industrie des matières plastiques (pigments).
- L'imprimerie (encres, papier).
- la coloration des métaux (aluminium anodisé),
- la photographie (sensibilisateurs),
- la biologie (coloration des préparations microscopiques),
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie cosmétique (dont les colorations capillaires).
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires alimentaires).

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...

I.1.5 Les colorants et l'environnement

Au cours des dernières décennies, la société a pris conscience des problèmes environnementaux qui menacent notre planète. Parmi ces préoccupations majeures figurent la déforestation des régions tropicales, l'appauvrissement de la couche d'ozone et le réchauffement climatique. De nos jours, l'industrie chimique est confrontée à la nécessité impérieuse de prendre ses responsabilités face à une série de risques sanitaires et de défis environnementaux. Depuis plusieurs décennies, en Europe occidentale notamment, l'industrie des colorants a commencé à examiner attentivement les propriétés toxicologiques de ces substances. À présent, consciente que les effets toxiques des colorants peuvent être tant aigus que chroniques, la législation exige des fabricants qu'ils évaluent le potentiel de risque de chacune de leurs substances avant de les rejeter dans l'environnement ³⁵.

I.1.5.1 La toxicité aigue

La toxicité aiguë fait référence aux effets d'une exposition à court terme à une substance ; un colorant peut être considéré comme présentant une toxicité aiguë s'il provoque une irritation de la peau. Les recherches sur les colorants textiles indiquent que

seuls quelques colorants cationiques et certains colorants di azo présentent une toxicité aiguë significative ³⁶.

I.1.5.2 La toxicité chronique

La toxicité chronique concerne les effets d'une exposition régulière à une substance sur une période prolongée. Le plus grave des effets toxiques chroniques associés à un colorant est son potentiel à induire le cancer. Par ailleurs, les dermatologues ont signalé divers cas de réactions cutanées telles que la dermatite, la conjonctivite allergique, la rhinite, l'asthme professionnel et d'autres réactions allergiques observées chez les travailleurs du textile.

Les problèmes liés aux effluents de l'industrie textile ne se limitent pas uniquement aux colorants eux-mêmes. En effet, certains métaux tels que le fer, le zinc, le manganèse, le cuivre, le chrome, et le cobalt, utilisés dans le mordantage ou comme catalyseurs, ainsi que certains dérivés organiques du chlore, sont considérés comme néfastes pour l'environnement lorsqu'ils dépassent certaines concentrations ¹⁶. En outre, les effluents colorés de l'industrie textile, déversés dans les fleuves et les océans, contribuent à la détérioration de la vie aquatique ¹⁵.

I.1.6 Impact des colorants sur l'environnement

Les colorants organiques synthétiques sont des composés dangereux sur l'environnement. Ces colorants viennent généralement de l'industrie. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates et pouvant devenir toxique pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. De plus, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant la photosynthèse des plantes aquatiques ³⁷.

L'utilisation de colorants peut présenter des dangers pour l'environnement. La production et l'utilisation de colorants naturels sont généralement moins polluantes que celles de la plupart des colorants et pigments synthétiques, qui génèrent des sous-produits nocifs lorsqu'ils sont déversés directement dans le milieu naturel sans traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants synthétiques constituent un vaste groupe de composés chimiques, avec une production mondiale évaluée à environ 700 000

tonnes par an. Environ 140 000 tonnes de ces colorants sont rejetées chaque année lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus.

Les industries textiles, en particulier les phases de teinture, sont préjudiciables pour la santé en raison de certains colorants azoïques cancérigènes, et elles entraînent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques ³⁸.

De nombreux colorants sont visibles dans l'eau même à des concentrations très faibles (< 1 mg L⁻¹), contribuant ainsi aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels ³⁹.

I.1.7 Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

Les dangers évidents Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux, introduits en quantité trop importante, peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes ⁴⁰.

I.2 Procédée d'élimination des colorants

Les effluents des industries textiles sont des liquides fortement chargés en matière polluante, y compris les colorants. La structure des groupements chromophores ainsi que la matrice des colorants, rend ces derniers non dégradables par les méthodes chimiques, voire biologiques en générant des composés plus toxiques.

Parmi les méthodes les plus efficaces pour l'élimination des colorants, Les précédées d'oxydations avanacés conduisent

- transformation des polluants organiques en produits facilement biodégradables.
- élimination des groupements chromophores et des structures aromatiques des colorants ¹⁹.

les procédés avancés d'oxydation (POAs) comme un nouveau procédé alternatif de traitement des effluents dans les milieux aquatiques prometteur dans le domaine des eaux usées qui a connu un développement rapide au cours des vingt dernières années, qui sont des domaines très divers, qui ne sont efficaces que dans eau contaminée par de très faibles concentrations de polluants organiques ⁴¹.

Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse à base de semi-conducteur (SnO_2 , ZnO) en milieu hétérogène. La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée d'une grande complexité regroupant une variété importante de réactions. Il permet de dégrader une multitude décomposée non biodégradables connus (colorants, composés, phénoliques aromatiques ...) entraînant la minéralisation totale de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments ⁴².

I.2.1 Généralités sur la photocatalyse

La première publication comportant le terme photocatalyse traitait de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium ⁴³. C'est seulement dans les années 1960 avec lesquelles la photocatalyse hétérogène prend son essor avec notamment le travail de Kato et Mashio au Japon sur l'autooxydation à partir de SnO_2 et celui de Doerffler et Hauffe en Allemagne sur l'oxydation du CO en utilisant le ZnO en tant que catalyseur sous illumination. La photocatalyse hétérogène Découverte en 1972 par Fujishima et Honda lors de l'exposition aux UV d'une électrode d'oxyde de titane plongée dans l'eau ⁴⁴. Ainsi, les publications dans cette spécialité ne cessent de croître et d'augmenter chaque année.

I.2.1.1 Définition

Le terme "photocatalyse" est un mot composé de deux parties : la première, "photo", qui fait référence à la lumière, et la seconde, "catalyse", qui signifie stimulation. Il s'agit d'un phénomène naturel dans lequel une substance accélère la vitesse d'une réaction chimique photo-induite ⁴⁵.

La photocatalyse est un processus naturel qui permet de valoriser le CO_2 grâce à la lumière visible principalement par les plantes et les algues. En s'inspirant de ce processus naturel dans l'industrie et plus particulièrement dans l'industrie chimique, il est possible de réaliser la photocatalyse au moyen de système inorganique absorbant la lumière «les matériaux semi- conducteur», par des procédés plus acceptables du point de vue de la préservation de l'environnement.

Cette tendance vers ce qui connut sous le nom «green processes» nécessite une évolution des concepts traditionnels d'efficacité des procédés vers une évaluation intégrant la valeur économique de l'élimination des déchets. La photocatalyse hétérogène est définie

comme étant un processus, dans lequel un catalyseur est activé par l'absorption de rayonnement lumineux générant des espèces oxydantes capables de dégrader des molécules organiques. Elle fait donc intervenir deux aspects, aspect «photo» et aspect «catalyse». Le premier aspect, «photo» dépend de mécanisme de dynamique des porteurs de charge: plus le nombre de porteurs de charge arrivant en surface du semi- conducteur est grand, et plus la photocatalyse est efficace, il faut donc générer un grand nombre de paires électrons-trous arrivant en surface de matériau et donc d'augmenter la durée de vie de porteur de charge. La photocatalyse fait partie des techniques récentes de détoxification développées pour détruire et éliminer ces substances des eaux usées. Pour améliorer L'efficacité de la dégradation photocatalytique on ajout des catalyseurs semi-conducteurs soit

✓ homogènes La photocatalyse peut être homogène lorsque la réaction a lieu dans un milieu monophasique gazeux ou liquide, par exemple en présence d'un catalyseur liquide (H_2O_2).

✓ hétérogènes qui constitue d'un oxyde métallique. les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS CeO_2 , SnO_2 ⁴⁶. Déposés sur des matériaux inertes : silice papier fibres de verre

I.2.1.1.1 La photocatalyse hétérogène

La plus largement utilisé Elle permet de dégrader de nombreux composés non biodégradables connus (colorants, aromatiques, organohalogénés, composés phénoliques...) conduisant à une minéralisation de molécules complexes, comme les pesticides et les effets des produits pharmaceutiques et les traces de médicaments ⁴⁷. À températures et pressions ambiantes. Dans ce processus, le polluant est oxydé sur un catalyseur en présence d'un rayonnement ultraviolet. Le procédé photocatalytique qui conduit à la décomposition ou la dégradation de polluants organiques se divise en plusieurs étapes qui se produisent sur des sites proches de la surface ou au cœur du photocatalyseur. Le mécanisme décrivant ce processus photocatalytique est schématisé dans la **Figure I.1**. Le catalyseur utilisé pour la dégradation des micropolluants organiques est constitué de dioxyde d'étain (SnO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO). Ces matériaux se distinguent par leur activité photocatalytique et leur grande stabilité photochimique, ce qui les rend particulièrement adaptés au traitement des polluants.

I.2.1.2 LE PRINCIPE DE LA PHOTOEXCITATION

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par une lampe UV un semi- conducteur (**Figure I.1**). Ce matériau subit une excitation par rayonnement, dont l'énergie de celui-ci est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, qui permet un électron de la bande de valence d'être injecté à la bande de conduction ⁴⁸.

Le principe de est basé sur la génération en milieu aqueux des radicaux libres, en particulier HO_2^\bullet et HO^\bullet , généralement à la température ambiante. Les radicaux hydroxyle HO^\bullet (comme oxydant primaire) est l'espèce oxydante la plus réactive ⁴⁹.

Ces radicaux ne sont pas sélectifs et réagissent rapidement avec les composés organiques en conduisant en une minéralisation complète ou partielle des polluants organiques en CO_2 , H_2O et autres produits inorganiques ; ou en produits intermédiaires biodégradables ⁵⁰.

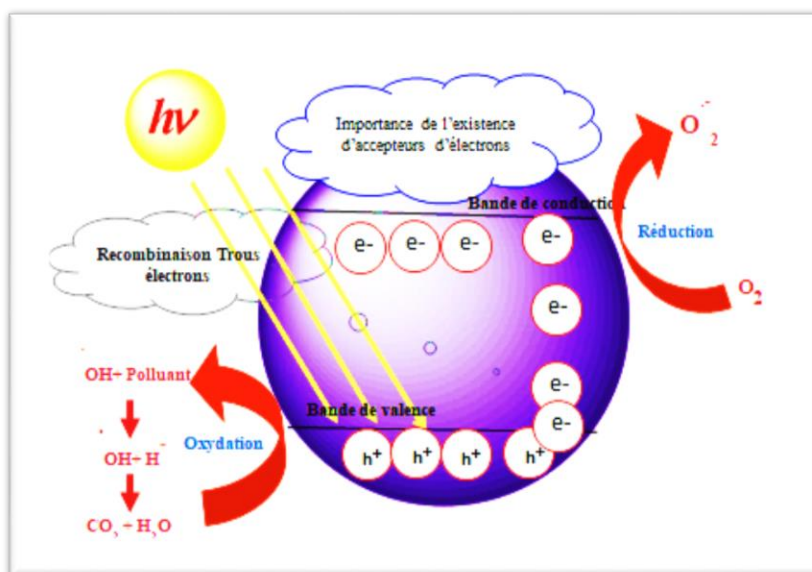


Figure I. 1: Mécanisme de la photocatalyse du SnO_2 sous irradiation UV ⁵¹.

I.2.1.3 Création et transport des porteurs de charge

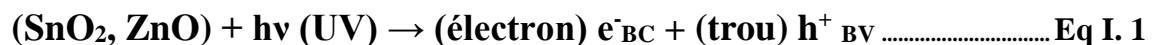
Si un solide semi-conducteur est soumis à une irradiation d'énergie \geq à la largeur E_g de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$), généralement dans le domaine de l'ultraviolet (UV), l'énergie absorbée permet de faire passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) Il y alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence

et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction. Créant ainsi un exciton ou une paire e^- / h^+ ⁵².

Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous noté h^+ , et une surcharge d'électron noté e^- sont créées dans le matériau (ZnO , SnO_2).

Selon l'équation I-1 :

Photo-excitation :



Ces paires e^- / h^+ vont ensuite pouvoir évoluer de plusieurs façons :

- ✓ Se recombiner dans le volume,
- ✓ Etre piégées dans des sites proches de la surface et se recombiner.
- ✓ Etre piégées dans des sites proches de la surface et réagir avec des accepteurs ou donneurs d'électrons et former des ROS.

I.2.1.4 Recombinaison

La recombinaison peut être de nature radiative ou non radiative ;

Dans le premier cas l'électron initialement transféré vers la bande de conduction, revient vers la bande de valence, avec émission de photon, c'est la photoluminescence. Proche de celle de l'énergie de gap optique du semi-conducteur. Le processus de recombinaison radiative au sein du (ZnO , SnO_2) est important en raison de son gap direct.

Mais dans la plupart des cas, la recombinaison est de nature non radiative ; c'est-à-dire que la perte d'énergie ⁵³.

Est traduite sous forme d'échauffement du réseau cristallin (équation I-2).



Le taux de recombinaison dépend fortement de la cristallinité du SnO_2 ; *Bouhadoun, S* ⁵⁴. Ont constaté que plus la tailles des particules et petite, la recombinaison soivent importante.

I.2.1.5 Piégeage

Un électron va transiter sur un niveau d'énergie intermédiaire dû à la présence d'un défaut ou d'une impureté. Puis, une deuxième transition va lui permettre de se recombiner avec un trou situé dans la bande de valence. Le piégeage des charges constitue une étape décisive dans le processus photocatalytique.

I.2.1.6 Transfert de charges en surface

La photocatalyse en phase hétérogène à travers une succession d'étapes.

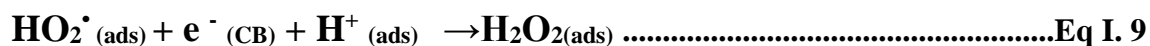
La première étape réactionnelle est le transfert de la molécule polluante (colorant) de la phase liquide vers la surface d'un semi-conducteur. Cette étape se produit avant d'obtenir la dégradation par photochimie.

La deuxième étape est l'adsorption des molécules polluantes à la surface du photocatalyseur, suivie du déplacement des charges e^- et h^+ photogénérées à la surface du semi-conducteur. Ces charges photogénérées donnent au solide des propriétés oxydo réductrices et provoquent des réactions avec les substances adsorbées sur le photocatalyseur. Ce sont des réactions de réduction ou d'oxydation, responsables de la minéralisation des polluants. Le transfert des électrons vers les molécules à caractère accepteur (A) permet de les réduire, tandis que les électrons-trous sont transférés vers les molécules à caractère donneur (D) pour les oxyder. Ces réactions génèrent in situ des espèces radicalaires très oxydantes tels que les radicaux hydroxyle OH^\bullet (Siège de l'oxydation) ⁵⁵. Cette étape constitue le début des réactions d'oxydation et de réduction; les charges sont transférées à d'autres molécules qui servent d'accepteur et/ou de donneur d'électrons. Les trous peuvent oxyder directement les molécules organiques

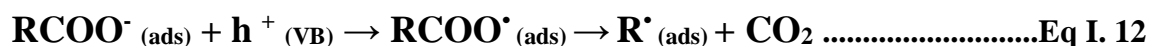
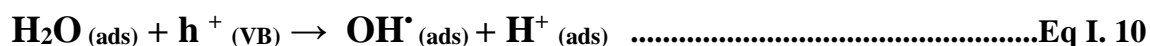


En présence de protons adsorbés, l'anion superoxyde peut amener à la formation d'un hydroperoxyde radicalaire (HO_2^\bullet) puis de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui peut se décomposer à la surface du catalyseur en radical hydroxyle (OH^\bullet) sous l'action d'un rayonnement ou par réactions avec $O_2^{\bullet-}$:





Les trous photogénérés réagissent généralement avec l'eau **Eq.I.10** et surtout les OH adsorbés à la surface du l'oxyde métallique pour former des radicaux hydroxyles hautement réactifs qui peuvent conduire à l'oxydation des composés organiques.



Les radicaux OH[•] sont capables d'oxyder un grand nombre de composés organiques par deux mécanismes principaux :

- ✓ par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H:



- ✓ par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques

A leur tour, les espèces générées (OH[•], O₂^{• -}, R[•]) sont très réactives conducteurs peuvent être oxydé des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à la minéralisation. En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, il y a une réaction de recombinaison des paires e⁻ /h⁺ assez rapide survenant au bout d'environ 100 ns ⁵⁶.

Par conséquent, ces réactions mettent donc en évidence la présence nécessaire d'oxygène et d'eau pour induire la photocatalyse hétérogène ⁵⁷.

Cependant, un de ses inconvénients majeurs est lié à sa faible absorption de la lumière visible et son utilisation principalement dans le domaine UV, ce qui limite son efficacité au soleil, notamment en éclairage intérieur. Pour cette raison, une tentative a été faite pour élargir son spectre d'adsorption vers la longueur d'onde les plus longues en le dopant avec du nickel

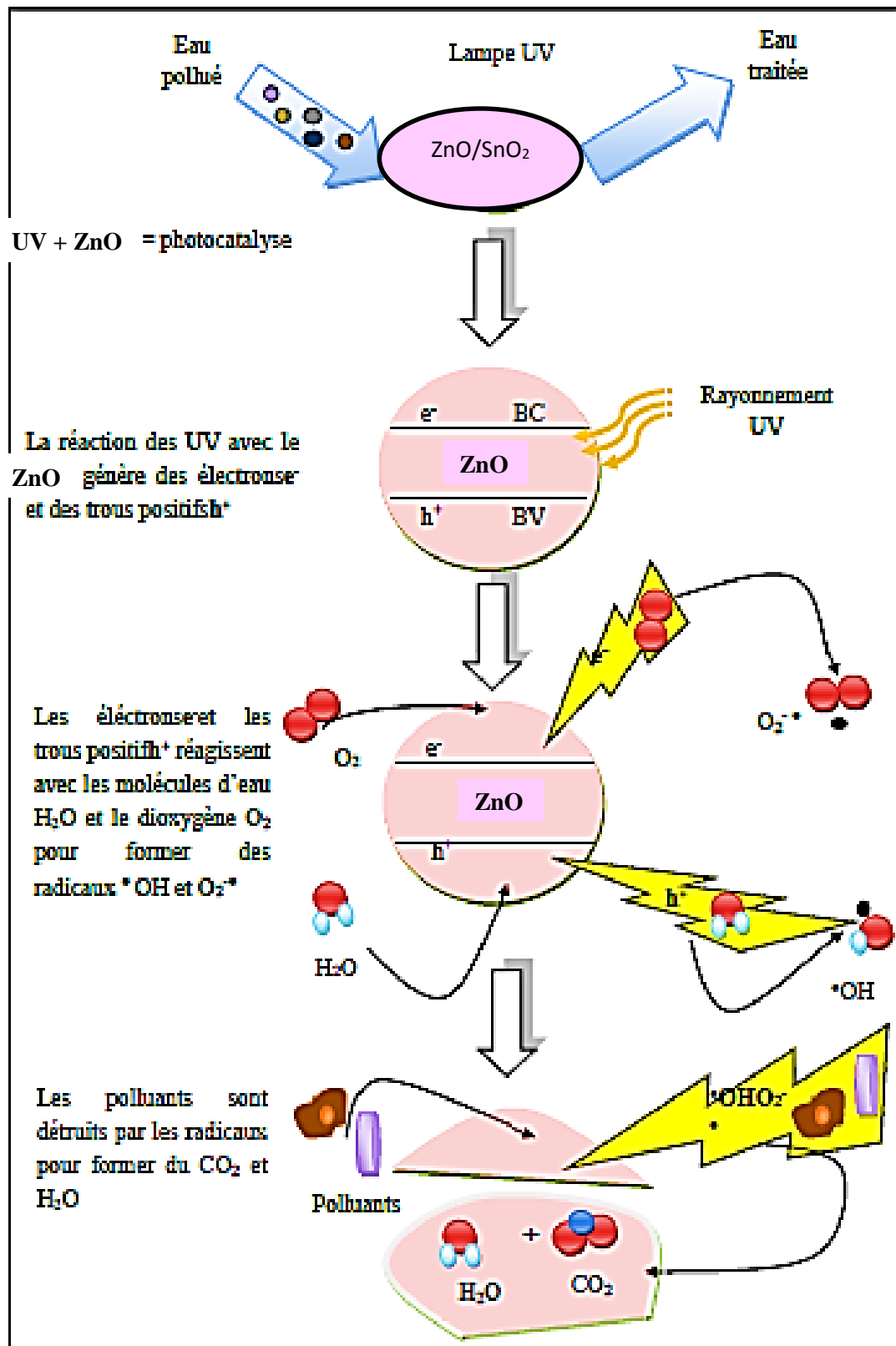


Figure I. 2: Principe de la photocatalyse hétérogène.

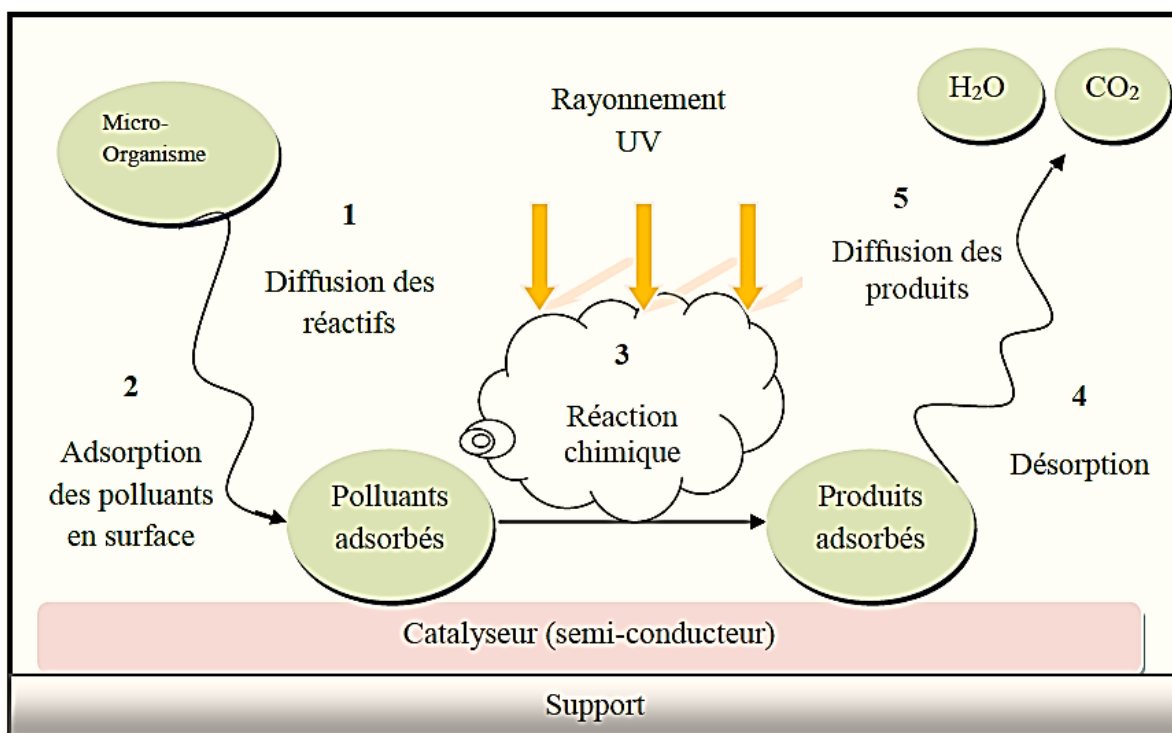


Figure I. 3: Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

I.2.2 Paramètres influençant le processus catalytique

I.2.2.1 Le flux photonique (E)

Dans la littérature, les performances des procédés photo-catalytiques sont principalement évaluées et décrites à partir des mesures de vitesse de dégradation du polluant. Ces cinétiques expérimentales sont directement influencées par le flux photonique à l'origine du processus de photodégradation du polluant. La vitesse de dégradation est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. En revanche, au-delà d'une valeur estimée à 25 mW/cm², la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e⁻/h⁺) photogénérées augmentant leur recombinaison ⁵⁸. Des colorants en solution (bleu de méthylène, Rhodamine B ou Crystal violet,...) qui présentent l'avantage d'avoir une cinétique rapide (la dégradation se fait au bout de quelques minutes) et un suivi facile par spectrophotométrie. L'inconvénient de leur utilisation réside dans le fait que les colorants absorbent la lumière et peuvent donc fausser le test. En effet, il a été rapporté que le SnO₂ a été capable de dégrader la rhodamine dans le visible ; mais en réalité cette activité est due au phénomène de la photosensibilisation qui, consiste en l'absorption du rayonnement

visible par le colorant qui une fois excité transfère un électron vers la bande de conduction du SnO₂ ⁵⁹.

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiance, les paires e⁻/h⁺ sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitante dans le cas du (SnO₂, ZnO). A irradiance plus forte, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires e⁻/h⁺ devient trop importante. A très forte irradiance, la vitesse est alors indépendante de l'irradiance où on atteint un plateau ⁶⁰.

I.2.2.2 Le pH

Le pH du milieu réactionnel affecte de manière importante la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface du photocatalyseur est nulle est le Point de Charge Nulle (PCN), qui est à l'ordre de 8.7 à 9.5 ZnO et pour le SnO₂ (3.5 à 4.5) ⁶¹. Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très influencée par le pH.

I.2.2.3 La taille de particules

Généralement le rendement des réactions photocatalytiques augmente avec la réduction de la taille des particules du photocatalyseur ⁶². Cependant, les tailles de particules trop faibles provoquent une augmentation de la recombinaison des espèces photogénérées ⁶³. Il n'y a pas de linéarité entre l'augmentation de l'efficacité photocatalytique et la taille des particules mais l'activité photocatalytique de SnO₂ apparaît optimale pour des tailles comprises entre 3,8 et 40 nm, et ZnO entre 10 et 50 nm.

I.2.2.4 La température

Généralement, la cinétique de dégradation photocatalytique ne dépend pas de la température de milieu réactionnel puisque l'activation de ce processus se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par un semi-conducteur pour la création de paires électrons-trous. Par contre, pour une basse température (-40°C < T < 0°C) la désorption des produits devient une étape limitante. Cette gamme de température empêche l'adsorption du réactif initial. De même pour une température supérieure à 80°C, la vitesse de dégradation diminue

et la réaction évolue dans des conditions non favorables. L'adsorption du polluant devient alors l'étape limitante. ⁶⁴

I.2.2.5 La masse du photocatalyseur

Généralement, la vitesse initiale de dégradation photocatalytique est proportionnelle à la masse du photocatalyseur. Néanmoins, cette linéarité n'est valable que jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse. C'est la masse optimale qui dépend de la géométrie du réacteur et les conditions expérimentales. L'excès de particules dans le réacteur provoque une limitation de la pénétration des rayonnements de la source lumineuse utilisée. ⁶⁵

I.2.2.6 La longueur d'onde

La réaction photocatalytique est certainement dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption. En effet, il est nécessaire d'avoir une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir la bande interdite du photocatalyseur ; dans le cas de ZnO et SnO₂, $\lambda > 400\text{nm}$. Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde. ⁶⁶

I.2.2.7 La concentration initiale du réactif

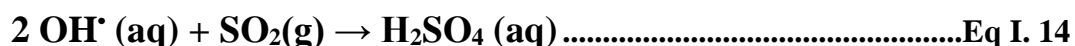
En photocatalyse hétérogène, la concentration et la nature des polluants influent sur la vitesse de dégradation du polluant. Généralement, pour une faible concentration initiale du polluant, la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration. C'est le régime cinétique défini par l'ordre 1 par rapport à la concentration. Contrairement, pour une concentration plus élevée, la vitesse de réaction atteint un palier (ordre 0) jusqu'à devenir indépendante de la concentration. La présence de ce palier est due à une saturation du catalyseur en polluant couplée à la présence des sous-produits générés durant le procédé photocatalytique. Cette saturation provoque une diminution de la vitesse de réaction. Plusieurs travaux de recherche ont traité ce phénomène.

I.2.3 Applications de la photocatalyse

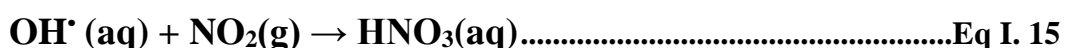
Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse trouve plusieurs applications dans le domaine de l'environnement :

✓ La purification de l'air ⁶⁷, comme par exemple, l'élimination des polluants émanent des installations de combustion (SO_x), de véhicules comme des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) et oxyde de carbone CO qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs.

✓ La minéralisation du dioxyde de soufre :



✓ La minéralisation du dioxyde d'azote :



✓ autonettoyant Le ZnO et SnO₂ peut être appliqué sur des objets comportant une structure superficielle artificielle formée de creux et de bosses augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface. (verre, métaux, bétons, ciments, etc.).

✓ la décomposition de composés d'odeurs tels que l'ammoniac, l'acétaldéhyde et l'hydrogène sulfuré. Aussi, l'odeur de produits pétroliers (huile de paraffinage par exemple) ou la fumée de cigarette adhérant aux surfaces peut être supprimée par un traitement spécial avec ZnO et SnO₂.

✓ Dépollution des eaux chargées de polluants inorganiques et organiques Un grand nombre de travaux sur la dégradation par ZnO et SnO₂ de polluants présents dans l'eau. Il s'agit de pesticides, colorants, détergents, perturbateurs endocriniens, produits pharmaceutiques, nitrates, phosphates, etc.

✓ Elimination de micro-organismes tels que les bactéries (E. coli, streptocoque faecal, etc.), Escherichia coli peuvent être inactivé par des catalyseurs imprégnée sur des films polymériques comme le polyéthylène et le polyester sous irradiations visible ou solaire

Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels.

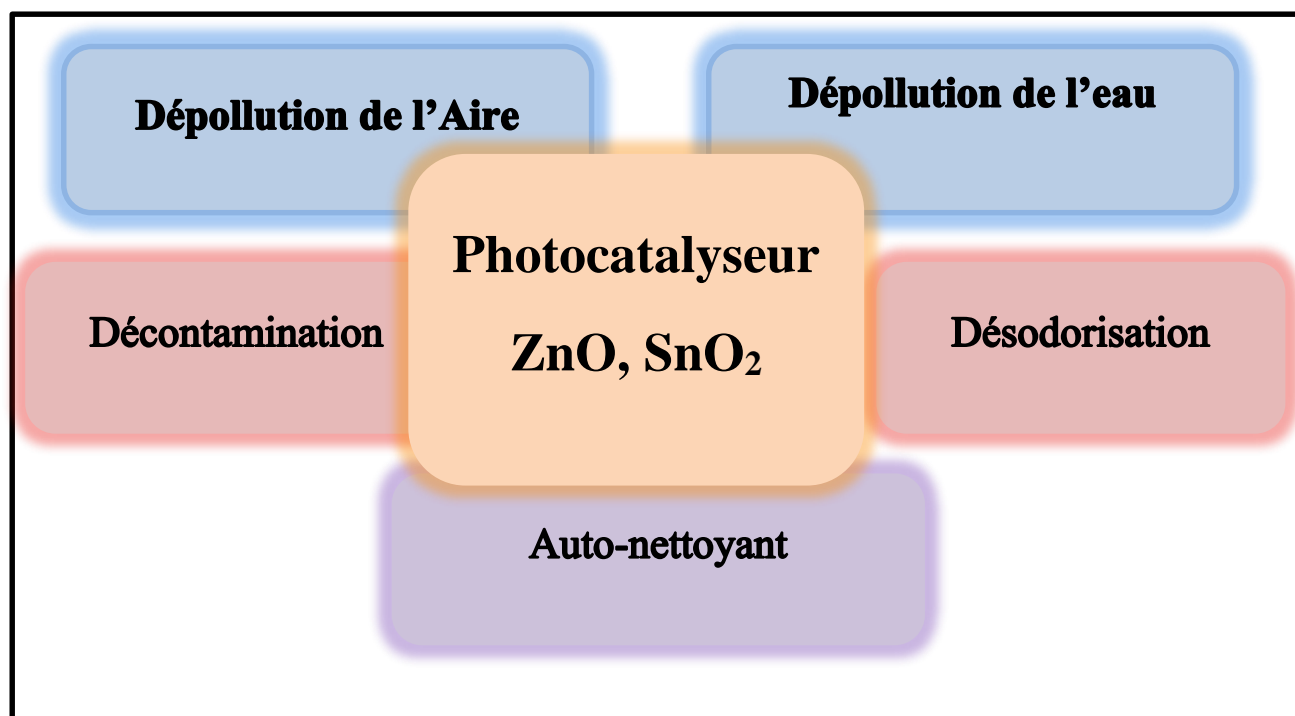


Figure I. 4 : Application de la photocatalyse ZnO, SnO₂.

I.3 LES COUCHES MINCES

I.3.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce ⁶⁸.

Les couches minces les plus communément rencontrés sont : TiO₂, ZnO et CdS CeO₂, ZnS.

I.3.1.1 Oxyde de Zinc (ZnO)

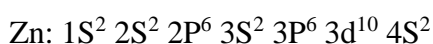
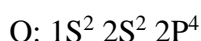
Pendant de nombreuses années les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications, comme par exemple des varistances employées pour limiter les grandes tensions (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, électrodes pour les écrans plats, diodes LED, comme capteur de produit chimique dans les couches minces ⁶⁹.

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique ⁷⁰.

I.3.1.1.1 Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

I.3.1.2 Généralités sur le dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques ⁷¹.

Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C.

I.3.1.2.1 Propriétés de l'oxyde d'étain(SnO₂)

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV). Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stoechiométrique en oxygène. Il facilite en particulier la décomposition de nombreux

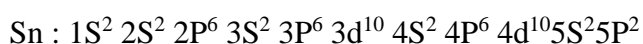
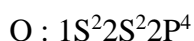
hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...).

I.3.1.2.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible⁷².

I.3.1.2.3 Structure électronique de bande

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :



Les ions Sn⁴⁺ ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est 4d¹⁰ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau S et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction.

I.3.1.3 Applications de SnO₂ et ZnO ⁷³

SnO₂ et ZnO sont utilisés principalement pour ses trois raisons

- ✓ Pigment
- ✓ Comme agent de polissage doux
- ✓ utilisé dans des dentifrices
- ✓ C'est aussi un additif alimentaire connu sous le code E171.

✓ Son rôle est d'améliorer la couleur blanche de certains aliments, comme les produits laitiers et les bonbons

✓ semi-conductrice

✓ utilisé dans les emballages alimentaires (incorporé dans l'emballage il absorbe les UV protégeant les aliments)

✓ Il est utilisé dans des crèmes solaires à haut indice de protection. Grâce à un indice de réfraction élevé.

✓ produits cosmétiques pour la protection des personnes.

✓ En couche mince, il est utilisé pour colorer et améliorer les miroirs réfléchissants. En multicouches (alternance de couches de fort et de faible indice),

✓ il est utilisé dans les réflecteurs optiques, les filtres optiques, les cellules solaires

✓ Photocatalytique

✓ des verres autonettoyants, des filtres dépolluants (il permet la décomposition des oxydes d'azote des gaz d'échappement)

✓ la purification d'air et de l'eau. ⁷⁴

I.3.1.4 Procèdes d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Des recherches intensives sur la photodégradation des substances organiques en présence de catalyseurs en suspension aqueuse ont mis en évidence les propriétés catalytiques très spécifiques et particulièrement intéressantes des semi-conducteurs tels que l'oxyde d'étain et l'oxyde de zinc. En conséquence, des expériences visant à fixer des particules de ZnO et de SnO₂ sur différents substrats ont été menées en utilisant diverses techniques, tant conventionnelles que plus sophistiquées, telles que les méthodes chimiques CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou physiques PVD (dépôt physique en phase vapeur), nécessitant des équipements importants. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant :

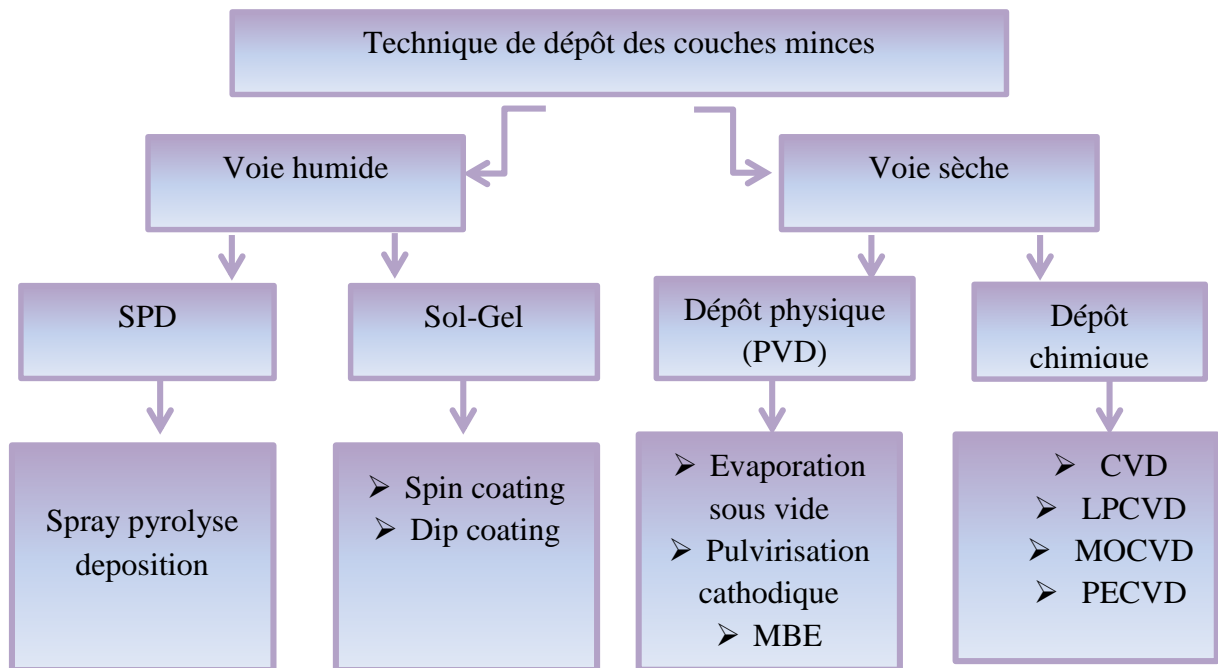


Figure I. 5: Techniques de dépôt des couches minces.

I.3.1.5 Propriétés et applications des couches minces ⁷⁵

Les multiples propriétés des couches minces offrent un large éventail d'applications et de fonctions dans divers domaines :

- ✓ Optique : filtres optiques, guides optiques, etc.
- ✓ Électrique : conductivité, contacts, isolants, etc.
- ✓ Mécanique : revêtements, etc.
- ✓ Chimique : résistance à la corrosion, revêtements catalytiques, etc.
- ✓ Décorative : montres, lunettes, bijoux, etc.

I.3.1.6 Les avantages principaux des couches minces

L'obtention des couches de bonne qualité.

- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ En termes de morphologie et de propriétés la rapidité et la simplicité de sa mise en œuvre.
- ✓ Une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.
- ✓ La facilite d'obtenir un grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, notamment des revêtements contenant de l'hydrogène.

- ✓ Production de films uniformes, bien adhérents, à une vitesse de dépôt assez élevée (quelques nm à une dizaine de mm par heure), avec une bonne reproductibilité.
- ✓ Prix raisonnable pour la technique conventionnelle.
- ✓ Elle est industrialisable.
- ✓ Elle permet la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit.
- ✓ Le contrôle de la composition durant le dépôt

I.3.1.7 Les inconvénients principaux des couches minces

De nombreux paramètres doivent être pris en compte et contrôlés lors de ce processus : la concentration de vapeur, la composition du gaz, la température, le débit du gaz, etc.

✓ La mise en œuvre de cette technique nécessite des équipements expérimentaux complexes et coûteux, ainsi que la sélection de précurseurs stables à haute température et suffisamment volatils pour être évaporés.

✓ Le dépôt génère d'importants flux de gaz potentiellement toxiques et explosifs, ce qui nécessite l'intégration d'un système d'élimination des gaz toxiques pour maintenir les émissions en dessous des seuils de toxicité acceptables dans l'atmosphère.

✓ Une décomposition incomplète des précurseurs peut conduire à la présence d'impuretés non désirées dans le dépôt final.

Référence chapitre I

¹ Benguella, B., & Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus. Chimie*, 12(6-7), 762-771.

² Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.

³ Tahar, F. B., Cheikh, R. B., & Blais, J. F. (2004). Décoloration des eaux usées de levurerie par adsorption sur charbon. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(4), 269-277.

⁴ Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.

⁵ Chèvre, N., & Erkman, S. (2011). Alerte aux micropolluants: pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement (Vol. 74). Collection le savoir suisse.

⁶ Chenini, H., Djebbar, K., Sehili, T., Bouchoul, A., & Rouag, D. (2011). Influence des paramètres opérationnels sur la dégradation photocatalytique de l'orange g en présence d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane. *Sciences & technology. A, exactes sciences*, 25-32.

⁷ Sharma, J., Sharma, S., & Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802.

⁸ Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.

⁹ Ben Ahmed, I. (2020). La conductivité électrique, la permittivité diélectrique et les propriétés optiques d'un matériau organique (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).

¹⁰ Denni, M., Mahrouk, A., & Boucheloukh, H. E. (2023). Traitement d'une eau chargée en polluants organiques par procédé vert et par des matériaux synthétisés (Doctoral dissertation, Université de jijel).

¹¹ Amourache, M. (2019). Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel,

Claviceps purpurea hébergé par Elytrigia repens L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études.

¹² Belaid, K. D., & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des Sciences de l'eau*, 24(2), 131-144.

¹³ Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.

¹⁴ Brimo, K., Garnier, P., & Ouvrard, S. (2014, November). Modélisation de la dynamique des HAP dans les sols agricoles recevant des apports de produits résiduaux organiques. In *3. Rencontres Nationales de la Recherche sur les Sites et Sols Pollués* (p. np). ADEME Editions.

¹⁵ Viel, C. (2005). Colorants naturels et teintures du XVIIIe siècle à la naissance des colorants de synthèse. *Revue d'histoire de la pharmacie*, 93(347), 327-348.

¹⁶ Naidja, L., & Malouki, A. M. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.

¹⁷ Mazouz, A., & Yousfi, H. (2018). Utilisation d'un matériau argileux dans la récupération des colorants industriels (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun).

¹⁸ Baghriche, O., Djebbar, K., & Sehili, T. (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technology. A, exactes sciences*, 57-62.

¹⁹ Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(4), 1049-1059.

²⁰ Dapson, R. W. (2005). Dye-tissue interactions: mechanisms, quantification and bonding parameters for dyes used in biological staining. *Biotechnic & Histochemistry*, 80(2), 49-72.

²¹ Daoud, M., & Benturki, O. (2014). Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. *Revue des Energies Renouvelables*, 14, 155-162.

²² Hammachi, H., Fafa, L., & Akika, F. Z. (2021). Etude de l'adsorption de deux colorants sur les systèmes NiAl₂O₄ et NiAl₂O₄/CeO₂ et leur élimination photo-catalytique sous irradiation solaire (Doctoral dissertation, université de jijel).

²³ Nabiev, M., Kaddour, O., Nabieva, A. M., Khettab, N., & Gater, S. N. (2015). Purification des eaux usées de l'industrie textile polluée par des colorants organiques synthétiques à l'aide des déchets industriels et des mélanges matériaux locaux. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 1(2).

²⁴ Roelofs, I., & Petillion, F. (2012). La couleur expliquée aux artistes. Editions Eyrolles.

²⁵ Dupont, M., & Martin, L. (2024). Effets des polluants organiques sur la dégradation des substrats naturels et synthétiques. *Journal de l'Environnement*, 23(2), 181-195.

²⁶ Benguella, B., & Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus. Chimie*, 12(6-7), 762-771.

²⁷ DAHOU, A., HALA, N., & OUAZINE, L. (2021). Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).

²⁸ Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.

²⁹ AJEBLI, S. (2023). Procédés d'adsorption et de bio-photocatalyse pour l'élimination d'un antirétroviral par des matériaux synthétisés: Charbon actif, Bio-composite, Bio-nanocomposite et Verre semiconducteur.

³⁰ BASSALAH, O., RAMDANI, A., & KHELIFI, O. (2021). Optimisation des paramètres d'adsorption d'un colorant par charbon actif (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).

³¹ DAHOU, A., HALA, N., & OUAZINE, L. (2021). Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).

³² Hourri, R., Mogdad, S., & Kebaili, M. (2020). Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants (Doctoral dissertation).

³³ Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research*, **44**(10), 2997-3027.

³⁴ Roy Choudhury, A. K. (2013). Green chemistry and the textile industry. *Textile Progress*, **45**(1), 3-143.

³⁵ Chèvre, N., & Erkman, S. (2011). Alerte aux micropolluants: pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement (Vol. 74). Collection le savoir suisse.

³⁶ Sasseville, D. (2010). Dermatite de contact aux antibiotiques topiques. Progrès en dermato-allergologie. Cours du GERDA Strasbourg, 135-164.

³⁷ Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., ... & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **231**, 113160.

³⁸ Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, **1**(1), 1-21.

³⁹ Guembe-García, M., Utzeri, G., Valente, A. J., Ibeas, S., Trigo-López, M., García, J. M., & Vallejos, S. (2024). Efficient extraction of textile dyes using reusable acrylic-based smart polymers. *Journal of Hazardous Materials*, **476**, 135006.

⁴⁰ Alahiane, S., Qourzal, S., El Ouardi, M., Belmouden, M., Assabbane, A., & Ait-Ichou, Y. (2013). Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂). *J Mater Environ Sci*, **4**, 239-250.

⁴¹ Benkouider, I., & Dakhouche, A. (2020). Étude des propriétés des Couches minces à base de ZnO par voie électrochimique. *Revue des matériaux et énergies renouvelables*, **3**(2), 37-43.

⁴² Rosset, A. (2017). Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire (Doctoral dissertation, Université de Perpignan).

⁴³ Fessi, N. (2018). Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering (Doctoral dissertation, Université de Lyon; Université de Gabès (Tunisie)).

⁴⁴ Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.

⁴⁵ Lacombe, S., Tran-Thi, T., Guillard, C., Herrmann, J., Keller-Spitzer, V., Keller, N., ... & Robert, D. (2007). La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *Actualité chimique*, 308, 79.

⁴⁶ Simon, J. C., Dauby, B., & Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des ISILF*, 22, 18-20.

⁴⁷ Augustine, S. (1967). *De sermone Domini in Monte libros duos: post maurinorum recensionem* (Vol. 35). Brepolis.

⁴⁸ Chergui–Bouafia, S., & Alloune, R. (2007). Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, 163-170.

⁴⁹ Herrmann, J. M. (2015). Bases de la photocatalyse hétérogène. *l'actualité chimique*, (397-398), 78.

⁵⁰ Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, 100122.

⁵¹ SAIDI, M., & TEBSI, M. (2017). Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B en solution aqueuse 24-12-2017.

⁵² Rashid, R., Shafiq, I., Gilani, M. R. H. S., Maaz, M., Akhter, P., Hussain, M., ... & Park, Y. K. (2024). Advancements in TiO₂-based photocatalysis for environmental remediation: strategies for enhancing visible-light-driven activity. *Chemosphere*, 349, 140703.

⁵³ Jiang, J., Li, H., & Zhang, L. (2012). New insight into daylight photocatalysis of AgBr@ Ag: synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis. *Chemistry–A European Journal*, 18(20), 6360-6369.

⁵⁴ Bouhadoun, S. (2015). Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).

⁵⁵ Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*, 87, 826-838.

⁵⁶ Vincent, G. (2008). Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique: application aux COVs. PhD, INPL–Nancy, France.

⁵⁷ Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.

⁵⁸ Wong, K. T., Kim, S. C., Yun, K., Choong, C. E., Nah, I. W., Jeon, B. H., ... & Jang, M. (2020). Understanding the potential band position and e⁻/h⁺ separation lifetime for Z-scheme and type-II heterojunction mechanisms for effective micropollutant mineralization: Comparative experimental and DFT studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 273, 119034.

⁵⁹ Yahya, M., Bouziani, A., Ocak, C., Seferoğlu, Z., & Sillanpää, M. (2021). Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions. *Dyes and Pigments*, 192, 109227.

⁶⁰ Atyaoui, A. (2013). Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

⁶¹ Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux (Doctoral dissertation).

⁶² Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.

⁶³ Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J., & Šolcová, O. (2009). Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 494-502.

⁶⁴ Qiu, B., Shao, Q., Shi, J., Yang, C., & Chu, H. (2022). Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, 300, 121925.

⁶⁵ Binjhade, R., Mondal, R., & Mondal, S. (2022). Continuous photocatalytic reactor: Critical review on the design and performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107746.

⁶⁶ Ahmed, S., Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Tan, Y. H., Mazari, S. A., ... & Abdullah, E. C. (2021). Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis—a comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106643.

⁶⁷ Bahadori, A., & Bahadori, A. (2014). Air pollution control. *Pollution Control in Oil, Gas and Chemical Plants*, 1-117.

⁶⁸ Bradshaw, D., Garai, A., & Huo, J. (2012). Metal–organic framework growth at functional interfaces: thin films and composites for diverse applications. *Chemical Society Reviews*, 41(6), 2344-2381.

⁶⁹ Zhao, J., Chi, Z., Yang, Z., Chen, X., Arnold, M. S., Zhang, Y., ... & Aldred, M. P. (2018). Recent developments of truly stretchable thin film electronic and optoelectronic devices. *Nanoscale*, 10(13), 5764-5792.

⁷⁰ Chiu, P. K., Cho, W. H., Chen, H. P., Hsiao, C. N., & Yang, J. R. (2012). Study of a sandwich structure of transparent conducting oxide films prepared by electron beam evaporation at room temperature. *Nanoscale research letters*, 7, 1-5.

⁷¹ Mohanta, D., & Ahmaruzzaman, M. (2018). Advanced Tin- Oxide Nanostructures: Green Synthesis, Prospects and Challenges for Clean Energy and Environmental Sustainability. *Green Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Applications*, 513-552.

⁷² Belgacem, S., & Bennaceur, R. (1990). Propriétés optiques des couches minces de SnO₂ et CuInS₂ airless spray. *Revue de Physique Appliquée*, 25(12), 1245-1258.

⁷³ Kumar, R., Umar, A., Kumar, R., Chauhan, M. S., & Al-Hadeethi, Y. (2021). ZnO–SnO₂ nanocubes for fluorescence sensing and dye degradation applications. *Ceramics International*, 47(5), 6201-6210.

⁷⁴ ALOUCHE, B., & BELABID, R. (2018). *Synthèse et Caractérisation de SnO₂/ZnCo₂O₄ nano composite: vers des applications en photocatalyse* (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).

⁷⁵ Belgacem, S., & Bennaceur, R. (1990). Propriétés optiques des couches minces de SnO₂ et CuInS₂ airless spray. *Revue de Physique Appliquée*, 25(12), 1245-1258.



CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Ce chapitre est divisé en cinq parties : la première aborde les produits utilisés dans la préparation de nos couches. La deuxième et la troisième parties traitent respectivement du principe et du dispositif expérimental de la technique de dépôt chimique par pulvérisation ultrasonique que nous avons employée pour produire nos films minces de ZnO et SnO₂, qu'ils soient purs ou dopés au nickel et au fer avec un taux de dopage de 3 et 5 wt% . La quatrième partie est consacrée à la description du dispositif photocatalytique, exposant le protocole expérimental de notre travail. Enfin, la cinquième partie aborde les méthodes de caractérisation optique et structurale (spectroscopie UV-VIS, IR, DRX, MEB, MET) dont les résultats seront présentés et interprétés dans le chapitre suivant.

II.1 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions, ont nécessité les produits de qualités analytiques.

acétate de zinc déshydraté (C₄H₈O₄Zn.2H₂O), (M = 219,49 g.mol⁻¹); ont été achetés chez MERCK ;le chlorure d'étain (II) déshydraté (SnCl₂.2H₂O) (98 % ; M = 225,63 g mol⁻¹) a été acheté chez MERCK entreprise chimique (Canada); rhodamine B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃ ; pureté 97% ; M=479,01 g.mol⁻¹ ; de Sigma-Aldrich) ; vert de méthyle : (C₂₆H₃₃N₃ClBr), M = 502,4 g. mol⁻¹, a été acheté auprès de Fluka Chemical Company ; chlorure de nickel(II) hexahydraté (NiCl₂.6 H₂O ; M = 237,69 g.mol⁻¹ ; de Merck) ; chlorure de fer(II) tetrahydraté FeCl₂ · 4H₂O, M=198.81 g.mol⁻¹ de Merck Sigma-Aldrich ; éthanol (CH₃CH₂OH, Biochem, pureté 99 % ; de Merck Sigma-Aldrich) ; acétone (CH₃COCH₃ ; pureté ≥99,5% ; M=58,08g.mol⁻¹), solution d'acide chlorhydrique (HCl ; pureté 37% ; M=36,46 g.mol⁻¹) ; hydroxyde de sodium (NaOH, pureté 97%; M=40 g.mol⁻¹) ; et des lames de verre de microscope de qualité supérieure.

II.2 DEPOT PAR SPRAY PYROLYSE

La méthode de "Spray Pyrolyse" est particulièrement bien adaptée à la fabrication de couches minces. Elle implique deux étapes principales : la pulvérisation et la pyrolyse¹.

La pulvérisation, ou "spray": Est un mot anglais désigne le processus de projection fine d'un liquide sous forme de gouttelettes, tel que le parfum, le déodorant ou l'insecticide, à travers un nébuliseur relié à un compresseur ².

Pyrolyse: Est un processus où un solide ou un liquide subit une dégradation sous l'effet de la chaleur, sans interaction avec l'oxygène ou d'autres oxydants, produisant des molécules volatiles. Cela correspond à la décomposition thermique d'une substance pour libérer un métal ou un composé ³.

La définition est similaire à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. En général, l'équipement utilisé dans le Spray Pyrolyse se compose d'un nébuliseur, de précurseurs de solution, d'un substrat chauffé et d'un contrôleur de température. Cette méthode implique la pulvérisation d'une solution finement atomisée par un équipement de nébulisation, nébuliseur relié au compresseur par une tubulure dans lequel est introduit le liquide à nébuliser. Cela envoie sur un substrat chauffé sur lequel les précurseurs réagissent pour former un film ⁴. Ce procédé s'apparente au dépôt en phase vapeur, la différence réside dans l'état physique des précurseurs pulvérisés sur le substrat (**Figure II.2**). Le flux de solution est dirigé vers un substrat chauffé à environ 350 °C, favorisant ainsi l'activation pyrolytique des réactions chimiques entre les composés.

II.2.1 Préparation des solutions pour la méthode spray

Pour obtenir une couche mince de deux oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain et l'oxyde de zinc il faut une solution de départ qui contient l'étain, zinc et l'oxygène. Pour cela, nous avons utilisé : le chlorure d'étain dihydraté et l'acétate de zinc dihydraté et un volume d'eau distillée pour obtenir des concentrations (0,1, 0,3, 0,5) M. La solution obtenue a été agitée magnétiquement pendant 1 heure.

II.2.1.1 Dioxyde d'étain

Pour obtenir une couche mince de dioxyde d'étain pur il faut une solution de départ de (SnCl₂, 2H₂O). Pour préparer cette solution on dissout une masse de (SnCl₂, 2H₂O) dans l'eau distillée. La solution claire obtenue a été agitée magnétiquement pendant 1 heure, puis a été diluée avec de l'eau distillée pour atteindre la concentration désiré (0.1, 0,3 et 0,5) M.

II.2.1.1.1 Dioxyde d'étain dope nickel

En plus pour la couche mince de SnO₂ dopée Nickel (3wt%) Ni, On a utilisé le chlorure d'étain dihydraté SnCl₂, 2H₂O ; comme produit précurseur, chlorure de Nickel (Ni) ; comme source de dopage. Les mélanges ont été agités à 60°C pendant 1 h. La molarité de la solution est de 0,5M.

II.2.1.2 L'oxyde de zinc

Les couches minces de ZnO ont été préparées avec succès à partir des solutions de l'acétate de zinc dihydraté (Zn (CH₃COO), 2H₂O) dissout dans l'eau distillé. La solution claire obtenue a été agitée magnétiquement pendant 1 heure, puis a été diluée avec de l'eau distillée pour atteindre la concentration désiré (0.1M, 0,3M et 0,5M).

II.2.1.2.1 L'oxyde de zinc dope nickel et fer

En plus pour la couche mince de ZnOdopée Nickel (3wt%) Ni, On a utilisé le l'acétate de zinc dihydraté (Zn (CH₃COO), 2H₂O) ; comme produit précurseur, chlorure de Nickel (NiCl₂) et de fer(II) tetrahydraté FeCl₂, 4H₂O; comme source de dopage. Les mélanges ont été agités à 60°C pendant 1 h. La molarité de la solution est de 0,5M.

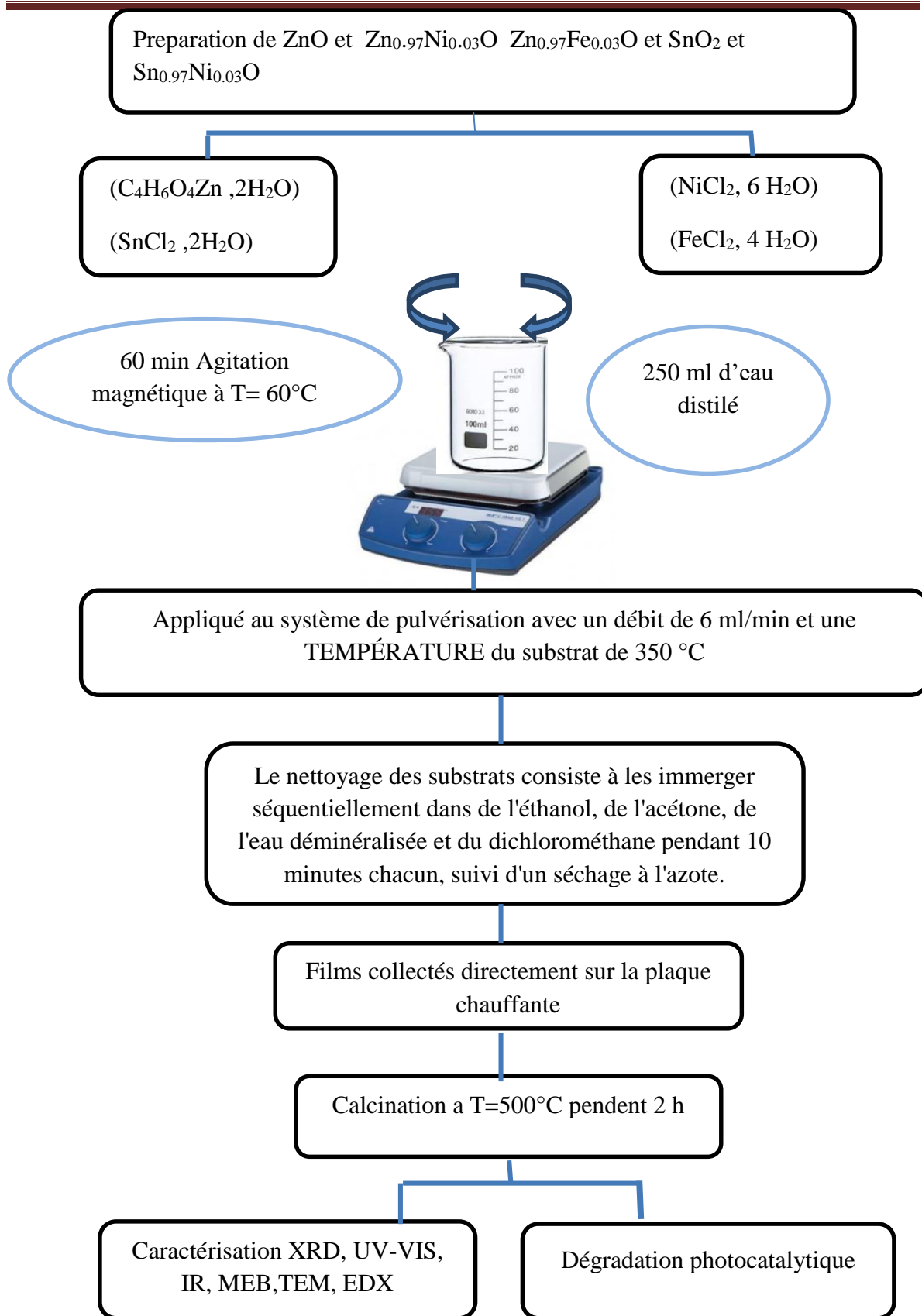


Figure II. 1: Schéma de la technique spray pyrolyse

II.2.2 Nettoyage des substrats

- ✓ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Lavage par l'éthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer

Les résidus de graisse et d'impuretés adhérant à la surface du substrat sont ensuite éliminés en les nettoyants dans un bain d'eau distillée à ultrasons. Ensuite, le séchage est effectué à l'aide d'un séchoir ou de papier Joseph.

II.2.3 Choix du substrat de dépôt

La nature chimique, la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de qualité et avec une bonne adhérence. Il faut, bien entendu, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit bonne et que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre comme substrat dans notre étude. D'autre part, il est bien connu que les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films ⁵. Il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer ⁶.



Figure II. 2 : Boite des lames en verre

II.2.4 Conditions de dépôt

- ✓ Température à la surface du substrat 350°C.
- ✓ Type des substrats : verre de dimension 2x2cm
- ✓ Distance entre le substrat et la micropipette : 3 cm.
- ✓ Concentration du précurseur : (0,1, 0,3, 0,5) M

II.3 Procède d'élaboration des couches minces de ZnO et SnO₂

II.3.1 Dépôt des couches minces

La procédure de dépôt commence immédiatement après la préparation des substrats et des solutions et se déroule en plusieurs étapes :

Tout d'abord, le porte-substrat est positionné au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est connectée à un régulateur de température. Pour éviter tout choc thermique sur les substrats, le porte-substrat est chauffé progressivement depuis la température ambiante jusqu'à la température de dépôt choisie (350°C). De fines gouttelettes sont alors pulvérisées sur le substrat chauffé, ce qui entraîne une pyrolyse. À la fin du processus de dépôt, le chauffage est arrêté et les substrats sont laissés refroidir au-dessus du porte-substrat jusqu'à atteindre la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques susceptibles de casser le verre. Enfin, les échantillons sont récupérés (voir **Figure II.3**).

Pour commencer l'atomisation de la solution. Une plaque chauffante avec un régulateur de température a été utilisée pour chauffer les substrats. La solution de départ a été pulvérisée sur des substrats en verre, le système a été optimisé à une distance atomiseur-substrat de 3 cm et une inclinaison de l'atomiseur à 45 °, afin d'obtenir des échantillons de bonne qualité. Après la dernière pulvérisation, les échantillons ont été recuits à l'air sur la plaque chauffante pendant un temps défini puis nos couches ont subi un traitement thermique ou recuit à T=500°C pendant 3heurs.

✓ **Une plaque chauffante** : (HP 550-S) reliée à un thermocouple. La température peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 350°C.

✓ **Un porte substrat** : C'est un plateau en acier de diamètre 25 cm, chauffé par Une plaque chauffante de type (HP 550-S) par effet de joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple.

✓ **Un porte solution** : C'est un système pousse seringue (Newtech 5F Duo) à débit réglable de la solution source qui alimente l'atomiseur ultrasonique avec la solution selon un débit réglable (jusqu'à 6 ml/ min).

✓ **Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz** (SONICS Vibra-cell avec bec VCX 134 FSJ) : Il permet de fractionnera solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40 µm de diamètre moyen. Ce dernier est placé sur un support à hauteur bec-substrat contrôlable.

- ✓ Les atomiseurs utilisés habituellement dans la technique de spray pyrolyse sont:
Electrostatique : la solution est exposée à un champ électrique élevé.

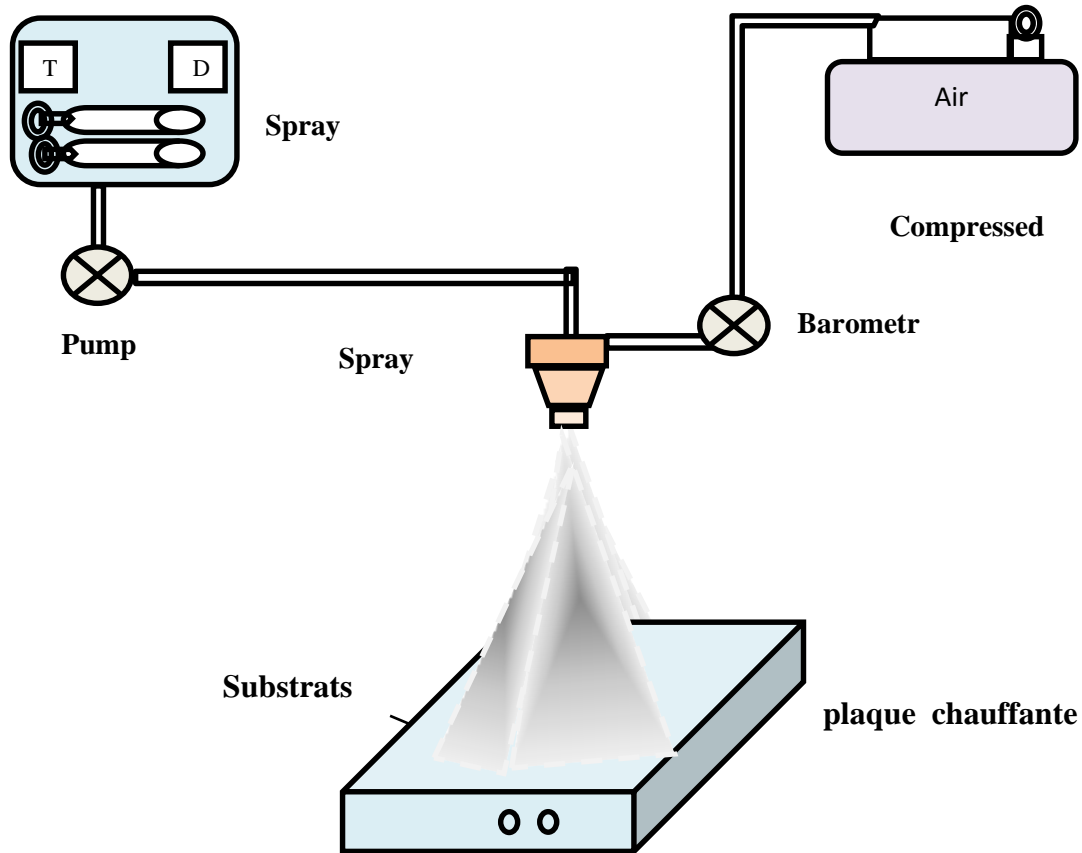


Figure II. 3: Dispositif expérimental de la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique.

II.3.2 Le recuit des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Vu que toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin, Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le traitement thermique ou recuit, est distinct de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a trois fonctions principales: L'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau ⁷. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 C° et 1400 C°.



Figure II. 4: Four-thermique de type Linn High therm.

II.3.3 Processus d'évolution des gouttelettes entre bec-substrat

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées lors de leur chute dans l'espace bec-substrat. De ce fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction pyrolytique se réalise en surface et conduit à la formation du film. Comme représenté sur la (Figure II.5) et selon la température de substrat et le phénomène de convection qu'elle génère, quatre scénarios possibles peuvent avoir lieu.

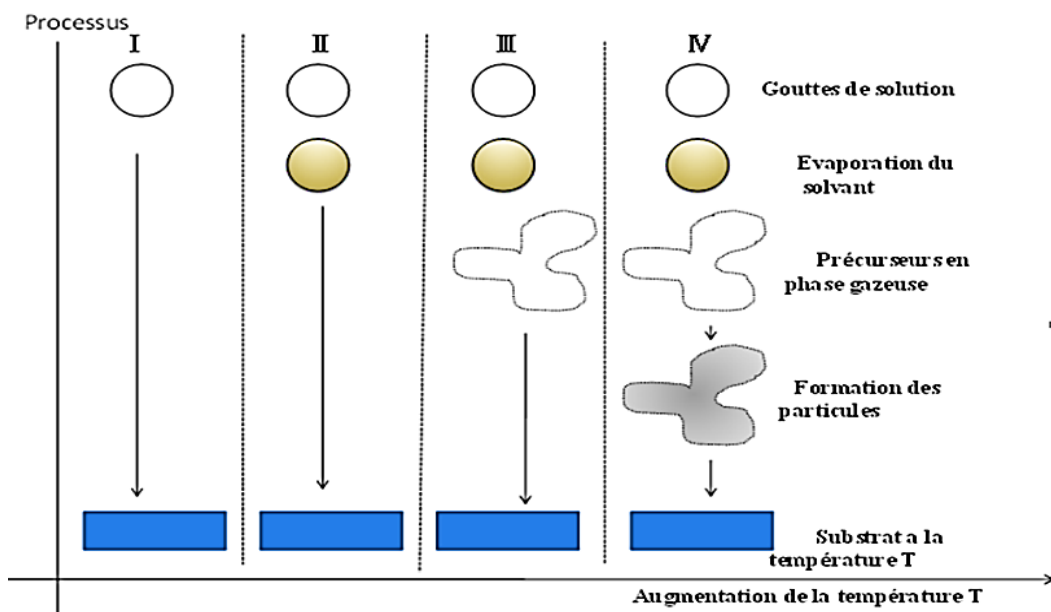


Figure II. 5: Description des processus de l'évolution de la goutte avec l'augmentation de la température du substrat.

Scénario (I) : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud sans subir d'évaporation dans l'atmosphère. Sur le substrat, le solvant s'évapore et la décomposition pyrolytique des précurseurs prend place pour former la couche désirée.

Scénario (II) : Le solvant est partiellement évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précipité résultant réagit à la surface où il subit des réactions de décomposition et de formation de la couche. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Scénario (III) : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Après précipitation, le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche.

Scénario(IV) : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène. La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse et se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

Le processus recherché pour la réalisation de couches de bonnes qualités est le scénario (a) ; équivalent à une réaction pyrolytique en phase liquide sur le substrat. La description de la formation des films par ce scénario peut être résumée comme suit :

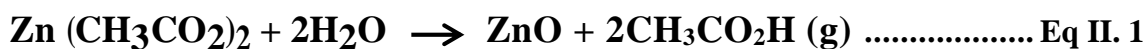
- ✓ Atomisation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ✓ Transport d'aérosols de l'atomiseur jusqu'au substrat.
- ✓ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction endothermique (pyrolytique).

II.3.4 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

II.3.4.1 Mécanismes réactionnels *ZnO*

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement

adhérents. La décomposition thermique d'un composé volatil (par exemple l'acétate de zinc dihydraté) produisant le ZnO, se fait selon la réaction (Eq II.1):



D'autres études, proposent un autre nature type de réaction de décomposition selon le schéma II.1

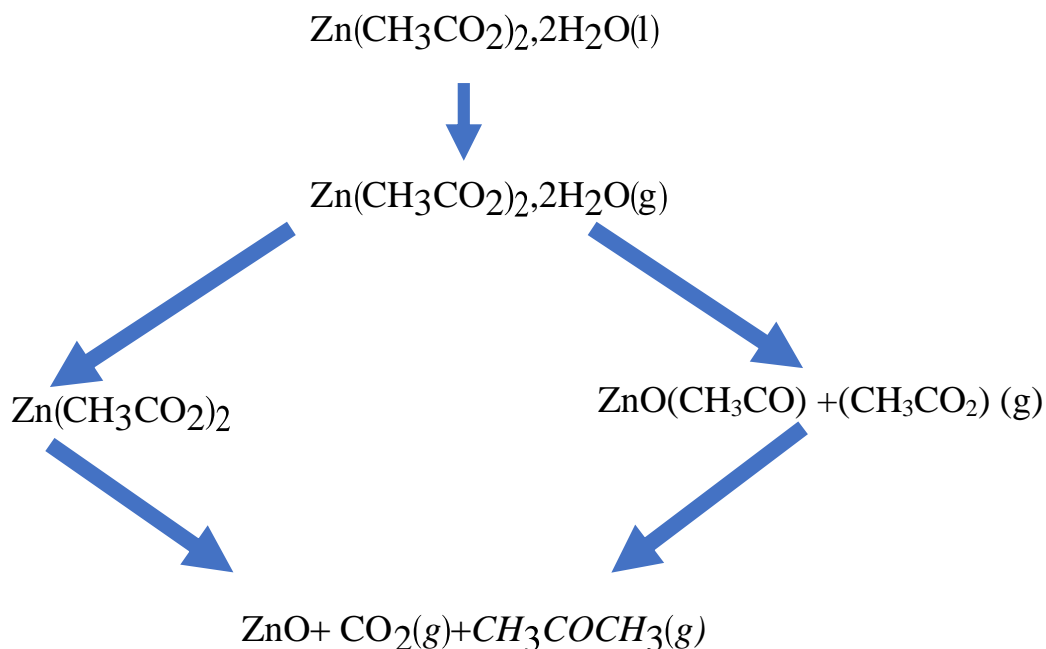


Schéma II.1 : Réactions de décomposition d'acétate de zinc.

II.3.4.2 Mécanismes réactionnels SnO₂

Comme source d'oxyde d'étain SnO₂, nous avons utilisé le chlorure d'étain SnCl₂. Il se trouve sous la forme de cristaux blancs hydratés de formule : (SnCl₂, 2H₂O), ces cristaux sont dissous dans l'eau. La solution de concentration SnCl₂=0,5 M.

La réaction chimique au niveau du substrat (dépôt) se déclenche lorsque les gouttelettes d'aérosol entrent en contact avec la surface du substrat chauffée à 350 °C. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche. Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont

possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant : l'eau H₂O, ou l'éthanol C₂H₅OH d'autre part. La réaction possible est donc :



Cette réaction est donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé SnCl₂ comme unique réactif.

II.4 PHOTOCATALYSE

II.4.1 Polluant modèle

II.4.1.1 La Rhodamine B

La Rhodamine B, faisant partie de la classe des colorants xanthènes, est un colorant cationique "basique" très soluble dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume, sa solubilité est d'environ 400 g.L⁻¹. En raison de sa propension à l'adsorption sur les plastiques, il est recommandé d'utiliser des verreries en verre lors de sa manipulation. Ce colorant présente une teinte rouge et se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Il est largement utilisé dans divers domaines, notamment dans l'industrie textile ^{8, 9, 10}. La Rhodamine B est un composé organique colorant faisant partie du groupe des rosanilines, avec une formule moléculaire brute de C₂₈H₃₁ClN₂O₃. Sa structure et ses propriétés chimiques et physiques sont résumées dans le Tableau II.1 et II.2.

II.4.1.1.1 Utilisation

La Rhodamine B est fortement rouge, largement appliqué dans :

- l'industrie textile pour la teinture de tissus et pigment
- l'industrie alimentaire pour colorer certains produits,
- l'industrie cosmétique ¹¹ et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le jute, le cuir et le coton ^{12, 13} et dans la recherche scientifique ¹⁴.
 - un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau
 - ✓ Microscopie à fluorescence: Elle permet de marquer des structures cellulaires ou des protéines spécifiques.

- ✓ Cytométrie en flux: Ce colorant est également utilisé dans la cytométrie en flux, une technique d'analyse cellulaire qui permet de trier et d'analyser des cellules en suspension.
- ✓ Spectroscopie de corrélation de fluorescence: La rhodamine B est employée dans cette technique pour étudier les interactions moléculaires et la dynamique des protéines.
- ✓ ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay): Elle est utilisée dans les tests ELISA pour détecter la présence d'anticorps ou d'antigènes.

I.8.3 Toxicité La Rhodamine B

L'ingestion de la rhodamine B par les êtres humains et les animaux est nocive et peut provoquer une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires en raison de ses multiples effets sur la santé humaine ¹⁵. En réaction à ces dangers, certains pays ont promulgué des lois interdisant son utilisation. Aux États-Unis, la Rhodamine B a été classée comme un colorant illégal dans les "règlements sur les colorants alimentaires". En raison de sa nature dangereuse, une accumulation de cette substance dans le corps au fil du temps peut même conduire au cancer. L'administration des aliments et des médicaments (FDA) a réglementé l'utilisation de la Rhodamine B dans les industries cosmétiques en raison de sa carcinogénèse ^{16, 17}. La rhodamine B peut présenter des effets néfastes sur la santé humaine lorsqu'elle est utilisée à des concentrations élevées. Certains effets potentiels comprennent des irritations cutanées, des irritations oculaires et des réactions allergiques. Il est important de prendre des précautions et de suivre les directives de sécurité lors de son utilisation.

Les espèces situées en haut de la chaîne alimentaire, y compris les humains, peuvent être exposées à des concentrations de substances toxiques jusqu'à cent mille fois supérieures aux concentrations initiales dans l'eau ¹⁶. Elle est également nocive pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme.

En résumé, la rhodamine B est un colorant puissant utilisé dans diverses applications scientifiques, mais il est essentiel de respecter les consignes de sécurité lors de sa manipulation.

II.4.1.2 Vert de méthyle

Le vert de méthyle, également connu sous le nom de vert solide ou méthylgrün, est un triphénylméthane appartenant au groupe des rosanilines. Il dérive de l'hexaméthylpararosaniline et est constitué de trois noyaux benzéniques avec sept groupes méthyle liés

à un atome de carbone. Sa formule moléculaire brute est $C_{26}H_{33}BrClN_3$. Sa structure ses propriétés chimiques et physiques sont présentées dans le Tableau II.1 et II.2.

II.4.1.2.1 Utilisation

✓ En histologie, il est utile pour colorer les acides nucléiques et certaines enclaves cytoplasmiques.

✓ Il intervient comme colorant auxiliaire des gels d'agarose pour l'ADN, en spectroscopie de fluorescence des enzymes et en cytométrie en flux.

✓ Il fournit un procédé de coloration pour tester la toxicité d'une molécule vis-à-vis des cellules ^{18, 19}.

II.4.1.2.2 Toxicité

✓ En solution, il est toxique par voie orale (per os) et, dans une moindre mesure, par contact cutané. En cas de contact, il est recommandé de laver abondamment la peau.

1. Voie orale: En cas d'ingestion, il peut provoquer des effets indésirables. Il est donc essentiel de ne pas le consommer.

2. Contact cutané: Bien qu'il soit moins toxique par contact cutané, il est recommandé de laver abondamment la peau en cas de contact avec ce colorant. Il peut tacher la peau et les vêtements.

3. Précautions : Lors de la manipulation du vert de méthyle, il est important de prendre des précautions pour éviter tout risque d'exposition. Utilisez des équipements de protection individuelle (EPI) tels que des gants et des lunettes de protection.

En résumé, le vert de méthyle est un colorant utilisé en histologie et en biologie moléculaire, notamment pour l'imagerie des noyaux cellulaires vivants et le pronostic des cancers. ²⁰

Tableau II. 1: Structure chimique des colorants.

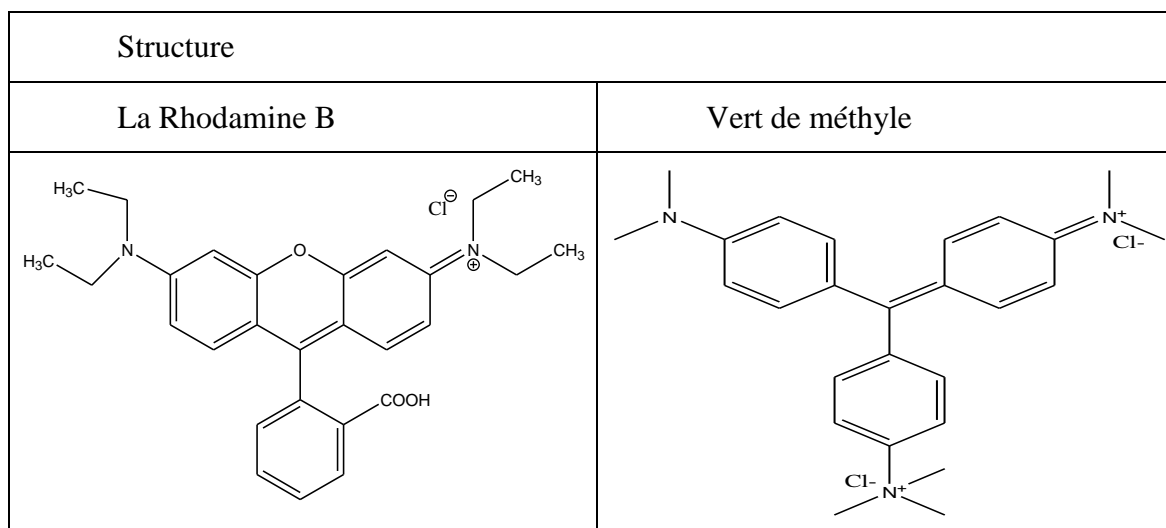


Tableau II. 2: Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B et du Vert de methyle.

	Rhodamine B	Vert de methyle
PROPRIETES CHIMIQUE		
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	C ₂₆ H ₃₃ Cl ₂ N ₃
Nomenclature	Chlorure de 9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène-diéthylammonium	Dichlorure de 4-(4-(Diméthylamino)phényl){4-diméthyliminiocyclohexa-2,5-diène-1-ylidène (méthyl)-N,N,N-triméthylanilinium
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol	458,32 g/mol
PROPRIETES PHYSIQUES		
T° fusion	210-211 °C	225°C
Solubilité dans l'eau	50 g.L ⁻¹ à 20 °C	60 g.L ⁻¹ à 20°C
Odeur	Inodore	Inodore
Absorption maximale	553 nm	632 nm
Aspect	Cristaux verts	Cristaux verts
Classification	Xanthène	Basiques

II.4.2 Choix du compose

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants ²¹

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Analyse simple par spectrométrie UV-visible.
- ✓ N'est pas volatil.
- ✓ Modèle de structure: cationique.

II.4.3 Dispositif d'irradiation

Le photoréacteur est un bac de base rectangulaire (9 cm x8 cm x6 cm) en verre, placé dans un deuxième bac dont les dimensions de la base sont : (12x10x6 cm), qui sert à bain marie afin d'ajuster la température à $20\pm 2^\circ\text{C}$. L'irradiation est assurée par une lampe UV en tube fluorescent de type «Philips TLAD 15 W/05». Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm qui présente dans (la **Figure II.6**) avec une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. La lampe est disposée au-dessus du réacteur, tandis qu'une agitation magnétique est maintenue tout au long des réactions photochimiques pour garantir l'homogénéité des solutions irradiées.

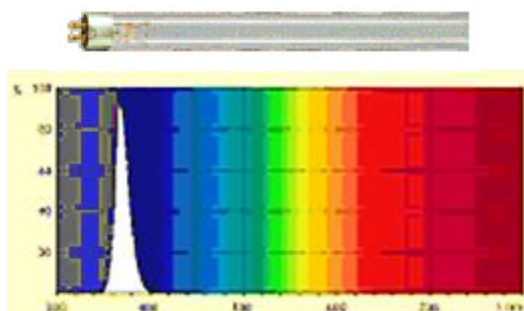


Figure II. 6: Le spectre de la lampe Philips TLAD 15 W/05.



Figure II. 7: Dispositif d'irradiation

II.5 CARACTERISATION OPTIQUE ET STRUCTURALE

II.5.1 Spectrophotometrie ultraviolet-visible

Les techniques de caractérisation optique offrent une analyse très précise. Leur principe repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser. Parmi ces techniques, on peut citer la spectrophotométrie d'absorption dans le visible et l'ultraviolet. Ces méthodes sont particulièrement intéressantes car elles permettent de travailler avec de petites quantités de substance et sont non destructrices pour les échantillons ^{22, 23}.

Les domaines de la spectrophotométrie se distinguent généralement selon l'intervalle de longueur d'onde « λ » dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau (**Figure II.8a**), dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (**Figure II.8b**), par lequel nous avons tracé des courbes représentant la variation de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-visible et proche infrarouge (190–1100 nm).

En exploitant ces courbes, il est possible de déterminer les caractéristiques optiques telles que le seuil d'absorption optique ou « gap E_g », Nous avons également tracé l'évolution des spectres UV-visible du colorant (VM et RhB) lors des dégradations photochimiques et obtenir les cinétiques de la dégradation.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type « UV 1650 PC SHIMADZU dont le schéma de fonctionnement est représenté sur La **Figure II.8a** par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (400-800nm).En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite.

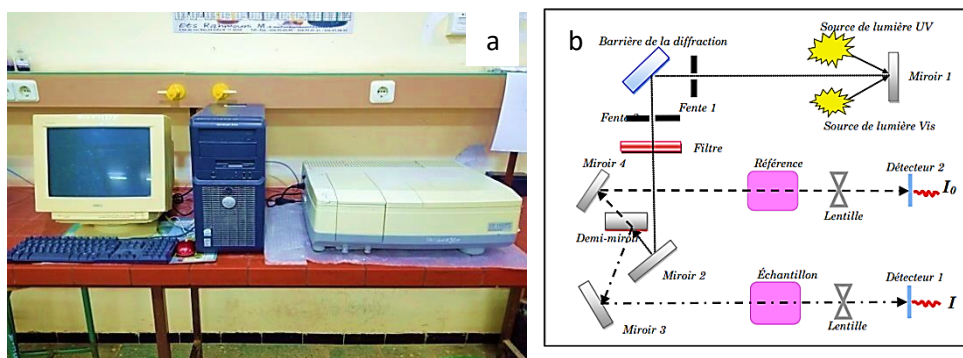


Figure II. 8: Présentation photographique et schématique du spectromètre UV-visible.

II.5.2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques avec des énergies de photons dans l'intervalle 100 eV - 100 KeV ²⁴.

La méthode principale utilisée pour évaluer la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors de cette analyse, un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde λ est dirigé vers le réseau cristallin sous un angle α , et le faisceau réfléchi doit être diffracté sous le même angle pour que la diffraction se produise, nécessitant ainsi que les ondes soient réfléchies par un ensemble de plans parallèles avec un espacement de "d", appelé distance inter-réticulaire ²⁵

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X fournit des informations précieuses ²⁶:

- ✓ position des pics.
- ✓ La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- ✓ forme des pics.
- ✓ L'orientation des cristallites (présence ou absence de réflexions).

La diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre, tel que l'ARL EQUINOX 100 X-Ray Diffractomètre (voir **Figure II.9**). Notre étude se concentre sur

l'analyse des caractéristiques structurales. Le tableau II.2 résume les conditions de mesure du diffractomètre.

Tableau II. 2 : Les conditions de mesure du diffractomètre.

X-Ray	40 kV, 0.9 mA, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$
Goniometer	ARL EQUINOX 100 X-Ray
Attachment	ASC-6
Scan axis	Theta/2-Theta
Incident slit	0,5deg
Detector	Scintillation

Les paramètres d'analyse peuvent être ajustés, tels que l'angle d'incidence des rayons X. Il est nécessaire d'attendre la fin de l'analyse pour effectuer le traitement des données dans un autre logiciel, qui contient une base de données. Une fois le fichier récupéré, on peut procéder à la création des spectres.



Figure II. 9: appareil de diffraction des rayons X (DRX) « ARL EQUINOX 100 X-Ray Diffractomètre ».

II.5.3 Spectre infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes essentielle d'analyse physique et chimique. Elle permet d'identifier la structure et la nature chimique des matériaux étudiés sans affecter c'est une technique basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques, leurs propriétés par des bandes d'absorption similaires dans le spectre du

matériau étudié, où chaque bande représente le mode de vibration d'une liaison chimique spécifique entre deux atomes ²⁷.

Le matériau est constitué de molécules composées d'atomes qui sont interconnectés avec des liaisons chimiques avec des vibrations centrales, de sorte que la molécule peut être comparée à un ensemble de vibrations harmoniques. Ces vibrations ont une résonance résultant de la perturbation à proximité de l'état de stabilité. La spectroscopie infrarouge permet de connaître et d'étudier ce type de vibration ²⁸.

IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre (FTIR Perkin -Elmer SPEETRUM 1000) (Fig. II.9) qui utilise un seul faisceau lumineux dans la plage de fréquences de 4000 - 550 cm^{-1} . Le spectre de transmittance montre des plages en escalier à différent taux de transmission. Reflétant ainsi les interactions entre la lumière infrarouge et les liaisons moléculaires du matériau.



Figure II. 10: Image de l'appareil du spectrophotomètre IR.

II.5.4 Microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est largement adoptée dans divers domaines scientifiques pour caractériser les nanomatériaux et les nanostructures, offrant une excellente résolution pour l'étude de la morphologie de surface à l'échelle nanométrique. Grâce à l'utilisation du MEB, il est souvent possible de distinguer des caractéristiques à une échelle de 10 nm ou inférieure ²⁹. Dans cette étude, un dispositif de type JSM-6301F a été employé (voir **Figure II.11**). Comparé aux microscopes optiques, le MEB produit des images en deux dimensions avec un niveau de détail et un agrandissement bien supérieurs. Ces images sont en noir et blanc, étant donné que le microscope électronique n'utilise pas la

lumière visible, mais plutôt des faisceaux d'électrons. La technique repose principalement sur le principe de l'interaction entre les électrons et la matière ³⁰.



Figure II. 11: Microscopie électronique à balayage et ses accessoires

II.5.5 Le microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET), ou **Transmission Electron Microscope (TEM)** en anglais, est un instrument permettant d'observer la structure interne des échantillons avec une résolution extrêmement fine, souvent à l'échelle atomique. Il fonctionne en utilisant un faisceau d'électrons accélérés à haute tension (généralement entre 80 kV et 300 kV) qui traverse un échantillon extrêmement mince, généralement inférieur à 100 nm d'épaisseur. Ce faisceau est produit par une cathode, comme un filament de tungstène ou une cathode à émission de champ, et est concentré en un point précis grâce à des lentilles électromagnétiques appelées condenseurs. Lorsqu'il interagit avec l'échantillon, le faisceau génère plusieurs phénomènes : certains électrons passent sans être déviés (transmission), d'autres sont diffusés de manière élastique par les atomes (révélant la structure cristalline) ou inélastique (fournissant des informations sur la composition chimique et les propriétés électroniques). Les électrons transmis sont captés et focalisés par des lentilles magnétiques pour former une image agrandie sur un écran fluorescent, un capteur CCD ou un film photographique. En mode diffraction, le MET permet d'analyser les électrons déviés pour obtenir des diagrammes qui renseignent sur les propriétés cristallographiques et les phases des matériaux. Ce procédé offre une résolution subnanométrique, permettant de visualiser des structures internes et des détails atomiques des échantillons.

Applications

- **Sciences des matériaux** : Étude des défauts cristallins, des nanoparticules et des interfaces.
- **Biologie** : Observation de structures cellulaires, protéines, virus, et macromolécules.
- **Nanotechnologie** : Caractérisation de structures à l'échelle nanométrique.
- **Chimie** : Analyse des catalyseurs, des polymères, et des phases chimiques.

II.5.6 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La **spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)**, également abrégée en **EDX** ou **XEDS**, (type X-Max 20 mm²)

La spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) est une technique spectrale qui permet de mesurer la composition élémentaire, la formule expérimentale, l'état chimique et l'état électronique des éléments présents à la surface d'un échantillon (voir Fig.II.15). Les rayons X sont produits par l'irradiation d'un matériau avec un faisceau de rayons X, tandis que l'énergie cinétique et le nombre d'électrons émis sont mesurés ³¹. Cette technique est également utilisée pour analyser les surfaces des matériaux dans leur état naturel ou dans des conditions de traitement, telles que la fissuration ou la rupture ³². Voici quelques points clés à retenir sur l'EDS:

1. Principe de l'EDS:

✓ Lorsqu'un matériau est stimulé par une source d'énergie (comme le faisceau d'électrons d'un microscope électronique), il dissipe une partie de l'énergie absorbée en éjectant un électron de sa couche interne.

✓ Ce processus crée un **trou d'électron** dans la couche interne, et pour combler ce trou, un électron d'une couche supérieure chute vers la couche inférieure en émettant un **rayon X caractéristique**.

✓ Ces rayons X sont spécifiques aux éléments présents dans l'échantillon, ce qui permet d'identifier leur composition ³³.

2. Applications de l'EDS:

✓ L'EDS est couramment utilisée en **microscopie électronique à balayage (MEB)**. Le détecteur X-Max 50 de la compagnie Oxford Instruments, intégré au microscope électronique à balayage haute résolution S-4700 de Hitachi, permet l'analyse élémentaire allant du bore à l'uranium.

✓ Elle permet de déterminer la **composition élémentaire** de points individuels ou de cartographier la distribution d'éléments sous forme d'image ³⁴.

✓ En somme, l'EDS est une technique puissante pour explorer la composition chimique des surfaces des matériaux et pour comprendre leur état électronique



Figure II. 12: Spectroscopie de l'énergie des rayons X

Référence chapitre II

¹ Hafdallah, A., Derrar, K., Aida, M. S., & Attaf, N. (2016). Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse. *Afr. Sci*, 12(3), 26-33.

² BEDOUD, K., SAIDI, R., & NEZZARI, H. (2014). Elaboration des Couches Minces du ZnO Déposé par la Méthode Spray Pyrolysis à partir de Trois Sources: Application Capteur de Température. In *The International congress for applied mechanics, VIIIèmes Journées d'Etudes Techniques–JET'2014*.

³ Hafdallah, A., & Attaf, N. (2007). Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique.

⁴ ABBAS, S. (2015). Caractérisations Structurale, Optique et Electrique des Couches Minces du SnO₂, Non Dopé et Dopé au Lithium, Elaborées par Spray Ultrasonique. *Annales des Sciences et Technologie Vol*, 7(1).

⁵ Terrier, C., Chatelon, J. P., Roger, J. A., Berjoan, R., & Dubois, C. (1997). Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10, 75-81.

⁶ CHENAFI, M. A. (2022). Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopé a l'euporium (ZnO: Eu) Par méthode de spray pyrolyse.

⁷ Rajpure, K. Y., Kusumade, M. N., Neumann-Spallart, M. N., & Bhosale, C. H. (2000). Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO₂ thin films. *Materials chemistry and physics*, 64(3), 184-188.

⁸ Fadhloune, A. B. I. R., Cheurfa, H. M., & Kiamouche, S. (2019). Elimination de la rhodamine b par photocatalyse en phase aqueuse.

⁹ Arivoli, S., Thenkuzhali, M., & Prasath, P. (2009). Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*.

¹⁰ Gomez, V., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69(7), 1151-1158.

¹¹ Tahar, F. B., Cheikh, R. B., & Blais, J. F. (2004). Décoloration des eaux usées de levurerie par adsorption sur charbon. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(4), 269-277.

¹² Shi, J., & Chen, L. (2014). Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods*, 6(21), 8627-8632.

¹³ Helttunen, K., Prus, P., Luostarinen, M., & Nissinen, M. (2009). Interaction of amino-methylated resorcinarenes with rhodamine B. *New Journal of Chemistry*, 33(5), 1148-1154.

¹⁴ Bajc, Z., Jenčič, V., & Gačnik, K. Š. (2011). Elimination of malachite green residues from meat of rainbow trout and carp after water-born exposure. *Aquaculture*, 321(1-2), 13-16.

¹⁵ Derafa, G. (2021). Synthèse et caractérisation des billes composites pour l'élimination de polluants organiques en milieuaqueux.

¹⁶ Choualeb, N., Bouaziz, K., & Rida, K. E. (2021). *Etude de la régénération de charbon actif préparé à partir de la biomasse* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).

¹⁷ Shi, J., & Chen, L. (2014). Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods*, 6(21), 8627-8632.

¹⁸ Bouassaba, K., & Chougui, S. (2018). Effet du stress salin sur le comportement biochimique et anatomique chez deux variétés de piment (*Capsicum annuum* L.) à Mila/Algérie. *European Scientific Journal*, 14(15), 159.

¹⁹ Islam, M. A., Uddin, M. R., Amin, M. S. A., Haque, M. I., & Molla, M. S. R. (2013). Design and operation of a photocataytic reactor: a study of dye (methylene blue) removal process. *J Chem Eng C*, 28, 41-44.

²⁰ Jadhav, S. D., Hankare, P. P., Patil, R. P., & Sasikala, R. (2011). Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite. *Materials letters*, 65(2), 371-373.

²¹ Bucîșcanu, I., Maier, S. S., & Crețescu, I. (2016). Potential use of wool waste as adsorbent for the removal of acid dyes from wastewater. *Ann. Univ. Oradea Fasc. Text. Leatherwork*, 17, 23-28.

²² Zhu, X., Wang, J., Yang, D., Liu, J., He, L., Tang, M., ... & Wu, X. (2021). Fabrication, characterization and high photocatalytic activity of Ag–ZnO heterojunctions under UV-visible light. *RSC advances*, 11(44), 27257-27266.

²³ Zhou, Y. H., Zhang, Z. B., Xu, P., Zhang, H., & Wang, B. (2019). UV-visible photodetector based on I-type heterostructure of ZnO-QDs/monolayer MoS₂. *Nanoscale research letters*, 14, 1-10.

²⁴ Yang, J., Wang, Y., Kong, J., Yu, M., & Jin, H. (2016). Preparation of controlled ZnO nanostructures and their optical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 7227-7232.

²⁵ Dey, S., Das, S., & Kar, A. K. (2021). Role of precursor dependent nanostructures of ZnO on its optical and photocatalytic activity and influence of FRET between ZnO and methylene blue dye on photocatalysis. *Materials Chemistry and Physics*, 270, 124872.

²⁶ Paraguay-Delgado, F., Hermida-Montero, L. A., Morales-Mendoza, J. E., Durán-Barradas, Z., Mtz-Enriquez, A. I., & Pariona, N. (2022). Photocatalytic properties of Cu-containing ZnO nanoparticles and their antifungal activity against agriculture-pathogenic fungus. *RSC advances*, 12(16), 9898-9908.

²⁷ Labhane, P. K., Huse, V. R., Patle, L. B., Chaudhari, A. L., & Sonawane, G. H. (2015). Synthesis of Cu doped ZnO nanoparticles: crystallographic, optical, FTIR, morphological and photocatalytic study. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3(7), 39-51.

²⁸ Achehboune, M., Khenfouch, M., Boukhoubza, I., Leontie, L., Doroftei, C., Carlescu, A., ... & Jorio, A. (2022). Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures. *Materials Today: Proceedings*, 53, 319-323.

²⁹ Mouchaal, Y., Benkoula, S., & Khelil, A. (2021). Synthesis of SnO₂ thin layers by sol-gel programmed dip coating method: Effect of deposition precursor on structural and optical properties. *Journal of New Technology and Materials*, 11(2), 42-47.

³⁰ Obeizi, Z., Benbouzid, H., & Djahoudi, A. (2021). Évaluation de l'activité antibactérienne et anti-biofilm des nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO₂).

³¹ Abdullah, N., Ismail, N. M., & Nuruzzaman, D. M. (2018, March). Preparation of tin oxide (SnO₂) thin films using thermal oxidation. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 319, p. 012022). IOP Publishing.

³² Thomas, B., & Skariah, B. (2015). Spray deposited Mg-doped SnO₂ thin film LPG sensor: XPS and EDX analysis in relation to deposition temperature and doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 231-240.

³³ Gavaskar, D. S., Nagaraju, P., Vijayakumar, Y., Reddy, P. S., & Ramana Reddy, M. V. (2020). Low-cost ultra-sensitive SnO₂-based ammonia sensor synthesized by hydrothermal method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(3), 605-614.

³⁴ Sikhwivhilu, L. M., Pillai, S. K., & Hillie, T. K. (2011). Influence of citric acid on SnO₂ nanoparticles synthesized by wet chemical processes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11(6), 4988-4994.



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Les déversements de substances colorées représentent un problème environnemental majeur en raison de leur toxicité, de leur non-biodégradabilité et de leur résistance aux méthodes de traitement physico-chimiques classiques. Pour remédier à cette pollution, il est essentiel de trouver des méthodes d'élimination efficaces des eaux résiduelles des industries textiles. La photocatalyse hétérogène se présente comme une technique alternative prometteuse, car elle permet la dégradation des polluants organiques tels que les colorants, conduisant ainsi à une minéralisation complète ¹. Le travail présenté dans cette étude se concentre sur la dégradation de la rhodamine B (RhB) et du vert de méthyle (VM) par photocatalyse hétérogène, utilisant des couches minces de ZnO et de SnO₂ comme photocatalyseurs. Ces couches ont été fabriquées par pulvérisation ultrasonique. Nous avons cherché à élargir le spectre d'absorption du ZnO et du SnO₂ en les dopant avec du fer et du nickel. Pour mieux comprendre le phénomène photocatalytique, nous avons déterminé les caractérisations structurale (DRX, MEB, MET, IR) et optique tel que UV-visible pour déterminer la transmittance, la largeur de la bande interdite optique. De plus, nous avons étudié le comportement des couches dans des solutions aqueuses à différentes concentrations et pH sous éclairage. Enfin, des essais d'irradiation sous lumière solaire ont été effectués dans le but de réduire les coûts énergétiques.

III.1 DEGRADATION DU VM PAR ZnO PURE ET DOPE Zn_{0.95}Fe_{0.05}O

III.1.1 Photolyse directe

La photolyse est par définition la décomposition chimique par la lumière. Elle implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation.

Un volume de 150 ml d'une solution aqueuse du VM de concentration initiale égale à 5×10^{-5} M et de pH mesuré initialement égale à 5,8 a été irradiée dans le dispositif d'irradiation (§. II.4.3) La **Figure III.1** montre l'évolution du spectre UV-visible de la phototransformation directe du VM en fonction du temps d'irradiation. On observe une diminution de la bande principale de longueur d'onde 632 nm et changement d'intensité des autres bandes (**Figure III.1**). Cette évolution du spectre d'absorption UV-visible indique que la composition de la solution change au cours de l'irradiation et que la lumière émise induit la transformation du VM indiquant sa phototransformation et l'apparition des photoproduits.

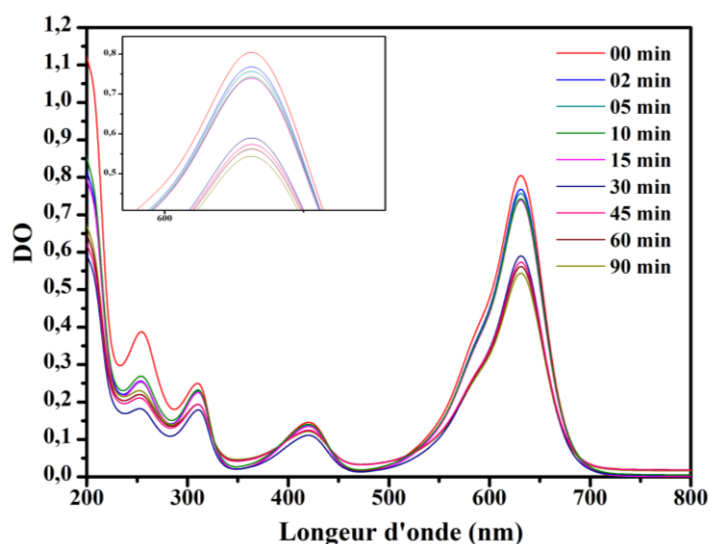


Figure III. 1: Evolution du spectre UV-visible de phototransformation directe d'une solution VM = 5×10^{-5} M, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

Le tracé de la cinétique de la photolyse directe (**Figure III.2**) montre deux phases de la dégradation ; au début, une première rapide puis la cinétique de la dégradation devient lente, cela est attribué à la compétition avec les photoproduits formés sur les photons de la lumière incidente. Le processus de la dégradation du VM est exponentielle d'ordre apparent 1, avec une

constante de vitesse correspondante à $5 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 138,63 minutes. Calculé selon l'équation III.1 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \dots \dots \dots \text{Eq III. 1}$$

$t_{1/2}$: Temps de demi-vie de la réaction,

k_{app} : Constante apparente de vitesse d'ordre 1.

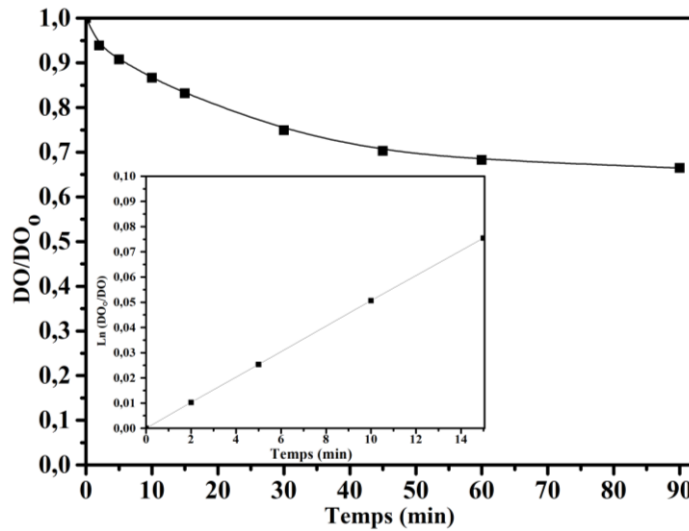


Figure III. 2: Cinétique de la photolyse directe, en fonction du temps, d'une solution VM= $5 \times 10^{-5} \text{M}$, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

III.1.2 Caractérisation structurale

III.1.2.1 Caractérisation structurale par *Diffraction des rayons X*

La **Figure III.3** montre les pics de diffraction des rayons X sur les dépôts de ZnO et Zn_{0,95}Fe_{0,05}O. Ces couches minces sont élaborées depuis une solution d'acétate de zinc 0.1M. Les pics indiquent que la couche obtenue est polycristalline en structure wurtzite avec une structure hexagonale de ZnO, montrant une intensité maximale au 101. Cette observation est similaire pour la couche ZnO dopée Fe, mais il y a une petite différence, principalement liée à l'augmentation de l'intensité des pics sur l'ensemble de la couche ZnO et à la largeur correspondant à la présence de Fe.

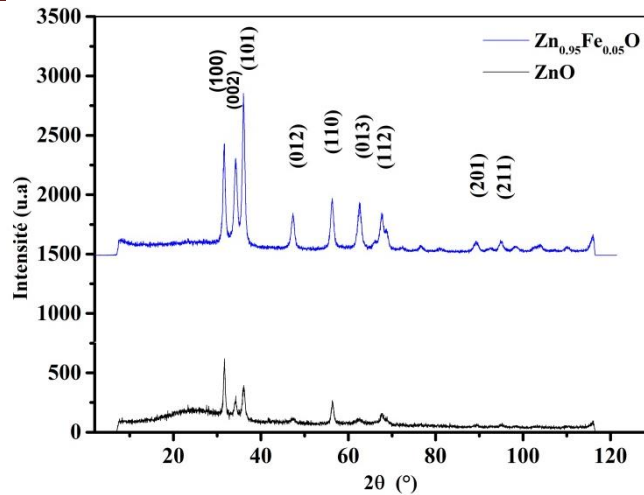


Figure III. 3: Spectre de diffraction rayons X des couches minces de ZnO et Zn_{0.95}Fe_{0.05}O.

III.1.2.2 Taille des grains

La taille des cristallites est calculée selon la relation de *Debye-Scherrer* ; l'équation est :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)(X)} \dots \dots \dots \text{Eq III. 2}$$

Où :

D_{hkl} : Taille des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans cristallins,

hkl : Indices de *Miller* des plans analysés,

K : Facteur numérique souvent appelé facteur de forme des cristallites,

λ : Longueur d'onde des rayons X,

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X en radians,

θ Est l'angle de *Bragg*.

À partir du pic intense de chaque diffractogramme, il est estimé de calculé la taille des grains pour les couche minces de ZnO et Zn_{0.95}Fe_{0.05}O. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III. 1: Taille des grains, des couches minces de ZnO et Zn_{0.95}Fe_{0.05}O

Couche mince d'oxyde métallique	ZnO pure	Zn _{0.95} Fe _{0.05} O
Taille des grains (nm)	30.17446	22.326927

IV.1.3 Caractérisation optique ZnO

III.1.3.1 Transmittance des différentes couches d’oxydes métalliques

La **Figure III.4** présente des spectres caractéristiques de la transmittance des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec du fer, enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible couvrant l'intervalle de longueurs d'onde de 200 à 1100 nm. Bien que les spectres aient une allure générale similaire, ils se composent de deux parties distinctes :

- ❖ La première partie, caractérisée par une forte transmission, se situe dans la plage de longueurs d'onde entre 400 et 1100 nm. Cette partie correspond à un coefficient de transmission compris entre 50 et 55 % pour les couches mince de ZnO et Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, et dépend des conditions de dépôt telles que le temps, la molarité, la température et les matériaux utilisés.

- ❖ La deuxième partie, marquée par une forte absorption, se trouve dans le domaine UV-visible ($\lambda < 400$ nm) des films de ZnO. Cette absorption est attribuée à la transition électronique inter-bande. Les variations de la transmission dans cette région sont exploitées pour déterminer la largeur de la bande interdite.

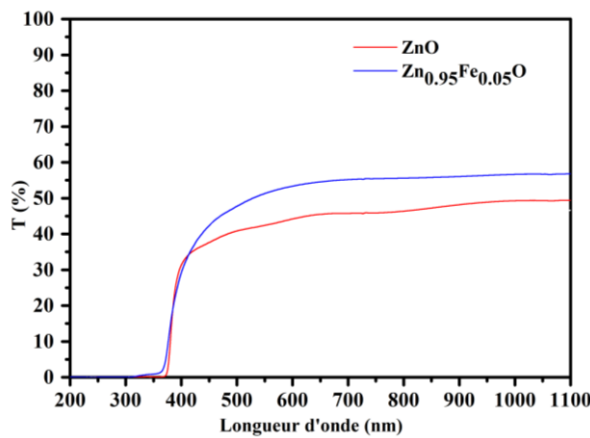


Figure III. 4: Courbes de la transmittance des différentes couches minces de ZnO et Zn_{0.95}Fe_{0.05}O.

III.1.3.1 Détermination de l’énergie de la bande interdite des différentes couches d’oxydes métalliques

Les valeurs de l’énergie de la bande interdite ont été déduites des spectres en utilisant l’équation III.3 :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots \text{Eq III. 3}$$

Où :

A : Constante,

E_g : Energie de la bande interdite,

ν : Fréquence du rayonnement incident

h : Constante de *Planck*.

La constante A et E_g sont obtenues à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incident, et la partie linéaire de la courbe est extrapolée vers l'axe des abscisses $(\alpha h\nu)^2 = 0$ avec l'axe $h\nu$ ^{1,2}. (**Figure III.5**).

Le coefficient d'absorption α est obtenu à partir du tracé de la transmittance T en fonction de $(\alpha h\nu)^2$ selon la loi de *Beer-Lambert* ^{3,4}.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \dots\dots\dots \text{Eq III. 4}$$

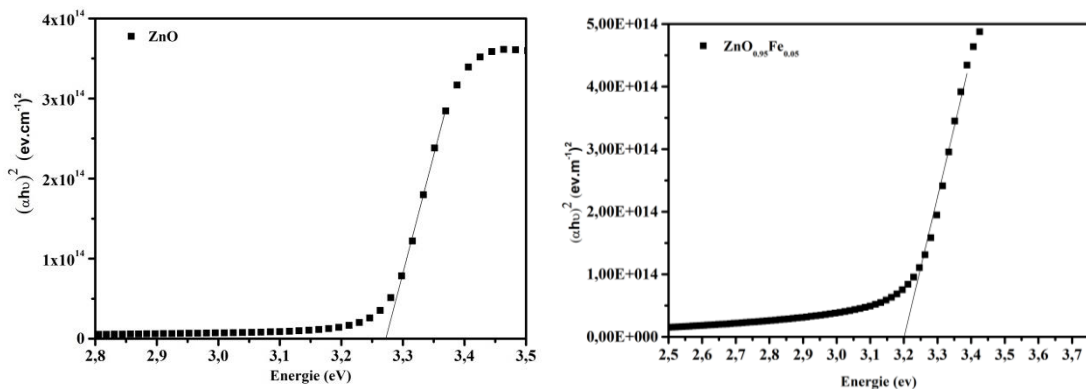


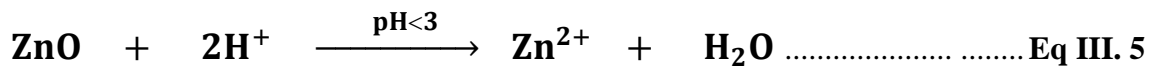
Figure III. 5: Détermination de l'énergie de la bande gap par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ avec $h\nu$ des différentes couche mince ZnO et $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ préparée à 400°C.

Le dopage du ZnO par le fer à 5% diminue l'énergie de la bande interdite des couches de 3.27 à 3.20 en introduisant des défauts dans la structure cristalline. Ces défauts modifient les niveaux d'énergie dans le matériau, ce qui abaisse l'énergie requise pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction ⁵.

III.1.3.2 Effet du pH sur les couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO, préparées par pulvérisation ultrasonique, sont placées dans le réacteur photochimique (§. II.4.3) contenant un volume de 150 ml de solution aqueuse du VM, acide ou basique, exposée à la lumière (dans des conditions similaires à la photolyse). Les tests sont réalisés pour différentes valeurs de pH en ajustant les solutions avec NaOH (3N) ou

HCl (3N) pour atteindre les valeurs souhaitées de pH. Le suivi dans le temps est réalisé par des mesures de transmittance. Les résultats, montrent que les couches minces d'oxyde de zinc se dissous dans un milieu acide à pH <3 et le temps de dissolution des couches augmente avec la diminution du pH du milieu. En conséquence, la dégradation photocatalytique sur les couches n'est possible qu'à des valeurs de pH supérieures à trois. Un résultat similaire a été rapporté par *Daneshvar et coll.* Lors de la dégradation de l'acide orange dans une suspension aqueuse de ZnO ⁶. Ils ont expliqué ce phénomène par la dissolution du ZnO en Zn²⁺ selon l'équation (Eq. III.5).



Les mêmes résultats ont été détectés avec des couches Zn_{0.95}Fe_{0.05}O. En conséquence, les dégradations photocatalytiques par les couches minces de ZnO ou Zn_{0.95}Fe_{0.05}O en milieu aqueux, ne peuvent être réalisées qu'à pH ≥ 3, afin d'éviter la dissolution des couches.

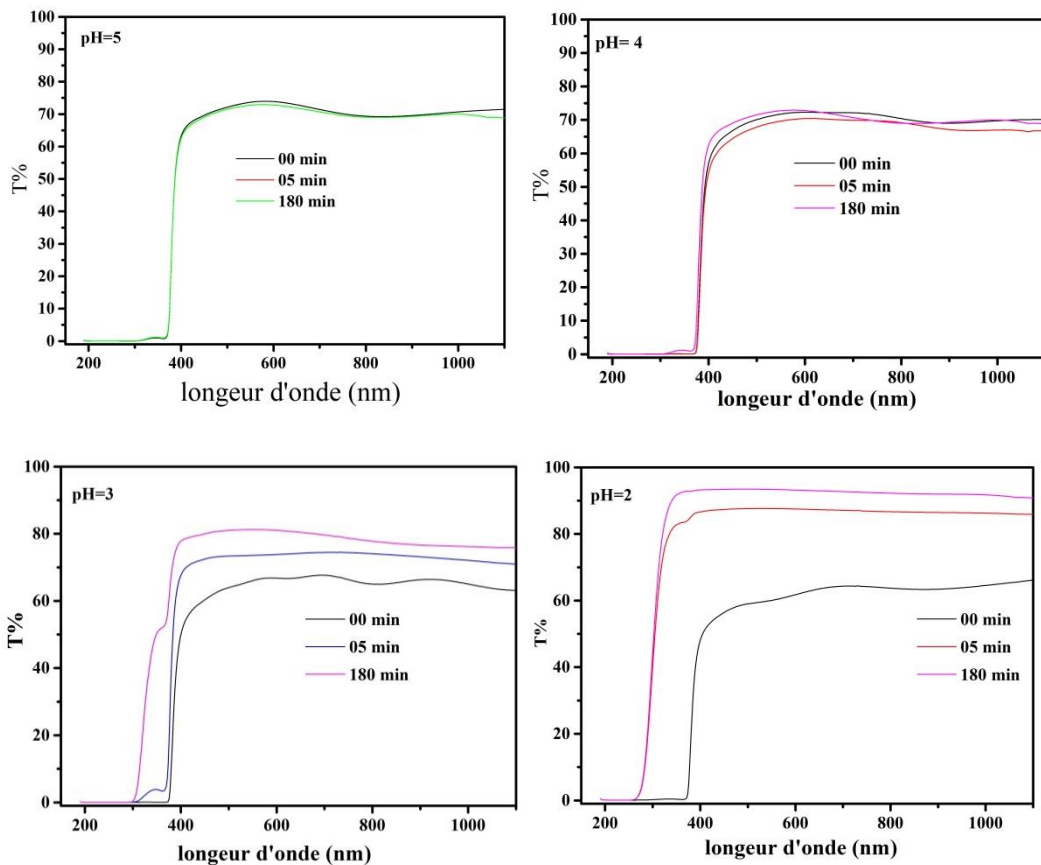


Figure III. 6: Évolution des courbes de la transmittance des différentes couches d'oxydes de zinc en fonction du pH.

III.1.4 Adsorption du VM sur les couches minces des oxydes métalliques

L'adsorption du VM sur les couches minces d'oxyde métallique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. Avant de procéder à l'étude photocatalytique du VM avec les systèmes $0.1M : ZnO/UV$ et $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O/UV$, nous avons d'abord vérifié la capacité d'adsorption des différentes couches vis-à-vis du VM à l'obscurité. Nous avons suivi l'évolution de l'adsorption de notre colorant (VM) pendant 60 min. Conditions expérimentales : $VM = 5 \times 10^{-5} M$, $V = 150 \text{ ml}$ à $20 \pm 2^\circ C$. La Figure III.7 montrent que l'adsorption d'équilibre de VM sur toutes les couches est atteinte après 30 min d'agitation, avec un taux d'adsorption de 20 %. Ce résultat indique que les solutions de MG en présence de couches d'oxyde métallique doivent être agitées pendant 30 min dans l'obscurité pour atteindre l'adsorption d'équilibre avant toute étude photocatalytique.

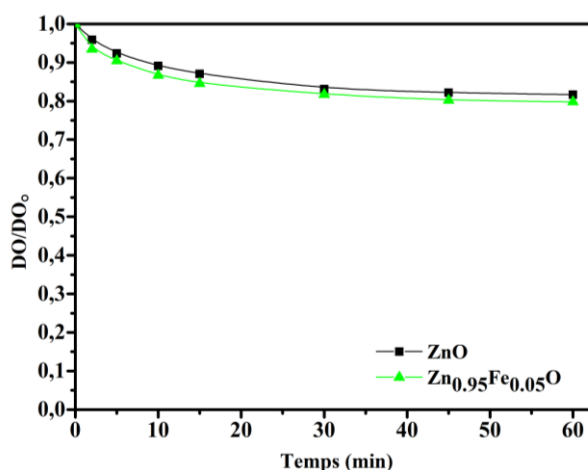


Figure III. 7: Adsorption d'une solution $VM = 5 \times 10^{-5} M$ sur les couches minces de ZnO et $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$.

III.1.5 Transformation photocatalytique du VM

III.1.5.1 Photocatalyse du VM par les couches minces de ZnO

Le radical hydroxyle (OH^\bullet) sont de puissants agents oxydants capables d'attaquer toutes les molécules organiques, conduisant à une minéralisation totale, la photocatalyse hétérogène est la solution idéale pour le cas de triphényl méthylamine en raison de la forte toxicité des produits intermédiaires de dégradation ⁷.

L'exposition d'un volume de 150 ml d'une solution aqueuse avec $VM = 5 \times 10^{-5} M$ le dispositif d'irradiation (même conditions que la photolyse direct), en présence de deux plaques de verre sur lesquelles sont déposées les couches minces de ZnO . Une agitation magnétique est maintenu afin d'homogénéiser la solution. L'évolution du spectre UV-visible de la solution

montre une diminution de la bande principale à 632 nm et des changements d'intensité dans les autres bandes, notamment une augmentation significative de l'absorption à 252 nm (**Figure III.8**). Cette variation du spectre d'absorption UV-visible suggère une modification de la composition de la solution pendant l'irradiation, avec la lumière émise induisant la transformation photocatalytique de la solution et la formation de photoproduits.

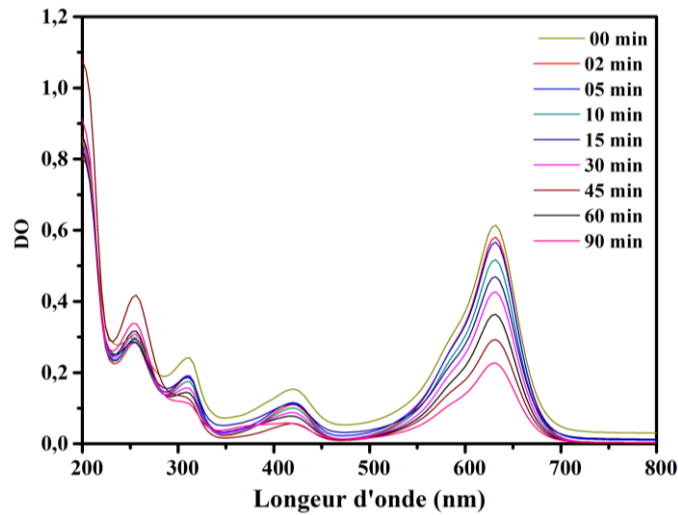


Figure III. 8: Evolution du spectre UV-visible de transformation photocatalytique d'une solution $VM = 5 \times 10^{-5} M$ en présence des couches minces de ZnO, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

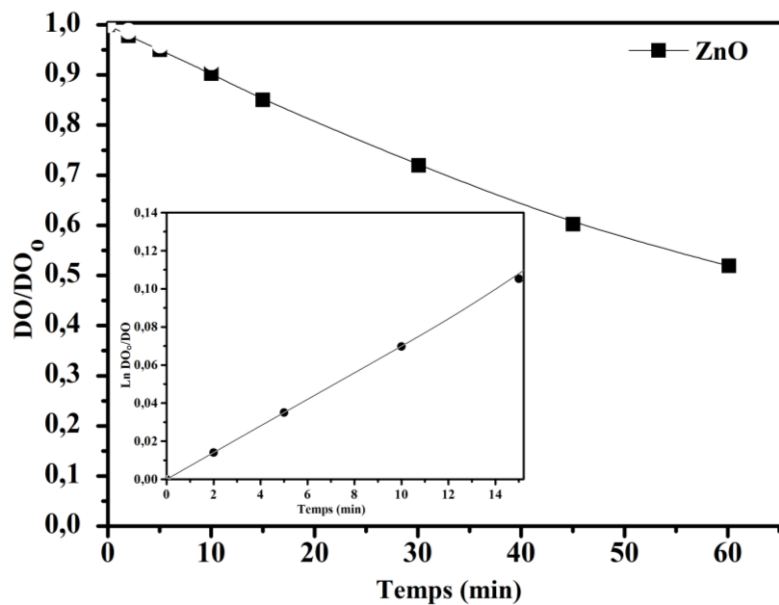


Figure III. 9: Cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution de $VM = 5 \times 10^{-5} M$, en présence des couches minces de $0,5M ; ZnO$, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

La **Figure III.9** montre que la dégradation photocatalytique du VM est exponentielle d'ordre apparent 1 avec une constante de vitesse de $7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 99.02 minutes.

III.1.5.2 Photocatalyse du VM par les couches minces de $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$

Dans les mêmes conditions que le § III.1.5.1, un volume de 150 ml d'une solution avec une concentration de VM de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ est irradiée dans le dispositif d'irradiation, en présence de couche mince $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$. La cinétique de dégradation photocatalytique est représentée sur la **Figure III.10**. La variation du graphique $\ln(\text{DO}_0/\text{DO})$ en fonction du temps durant (**Figure III.10**) indique que la cinétique de la photocatalyse est exponentielle d'ordre apparent 1, avec une constante de vitesse de 1.00 min^{-1} et un temps de demi-vie de 69.31 minutes.

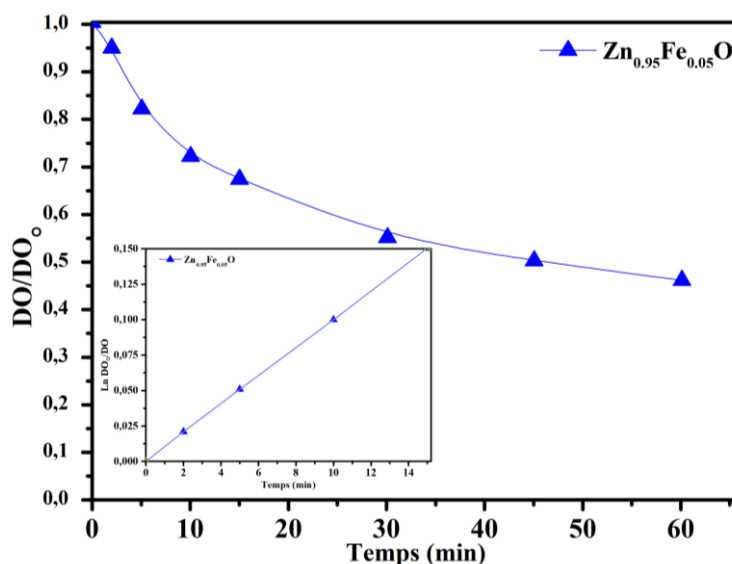


Figure III. 10: Dégradation photocatalytique d'une solution de VM en fonction du temps en présence des couches minces de $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$, irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

III.1.7 Comparaison de l'efficacité les couches minces de ZnO et $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ vis-à-vis la photocatalyse du VM

La **Figure III.11** illustre la comparaison des cinétiques de la dégradation photocatalytique du VM par les couches minces de ZnO et de $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$. Le dopage par le fer (5 %) améliore la dégradation photocatalytique du VM. Ce résultat peut s'expliquer par un réarrangement des niveaux d'énergie de la bande et une réduction de l'énergie de bande interdite ^{8,9}, permettant un élargissement de l'absorbance vers le domaine des grandes longueurs d'onde et une meilleure exploitation du spectre lumineux. Dans la littérature, le dopage du ZnO avec des

métaux de transition augmente l'activité photocatalytique¹⁰. Des résultats similaires ont été rapportés lors du dopage du ZnO avec l'azote^{11, 12}.

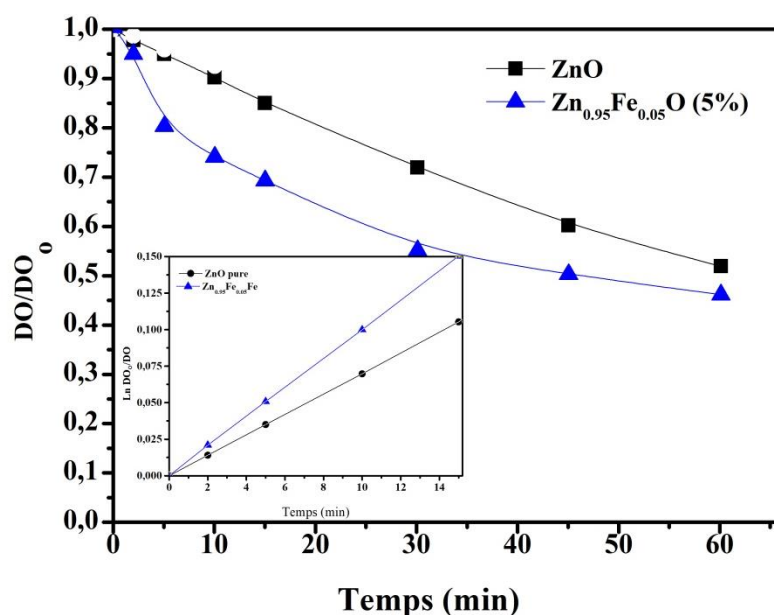


Figure III. 11: Comparaison des cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution de VM= 5×10^{-5} M, en présence des couches minces de ZnO et Zn_{0.95}Fe_{0.05}O irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

L'incorporation de métaux dans la matrice de ZnO déplace la bande d'absorption dans la région visible en raison de la présence de métaux ou d'ions métalliques dans la matrice de ZnO, créant des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du matériau^{13, 14, 15}.

Dans certains cas, ces métaux dopants agissent également comme accepteurs d'électrons, ce qui prolonge la durée de vie des porteurs de charge et réduit les taux de recombinaison¹⁶. Par exemple, *Xiao et coll.*¹⁷ ont montré que pour la photocatalyse du bleu de méthylène ; le dopage du ZnO par le cobalt fait passer la capacité minéralisation de 10 % pour le ZnO pur à 100 % pour le ZnO dopé en cobalt, avec un temps d'irradiation de 300 minutes.

III.1.5.3 Influence du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du VM

L'exposition à une irradiation entre 350 et 450 nm d'un volume de 150 ml d'une solution ayant une concentration de 5×10^{-5} M, en présence de couches de ZnO et de Zn_{0.95}Fe_{0.05}O séparément, a été réalisée à différentes valeurs de pH et à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Les cinétiques de dégradation photocatalytique ont été suivies au fil du temps, comme indiqué dans les **Figures III.12 et III.13**.

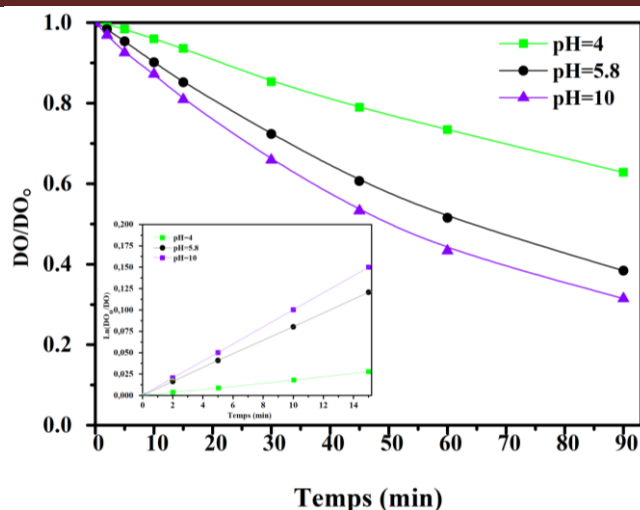


Figure III. 12: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d’une solution $VM= 5 \times 10^{-5} M$ à différents pH, en présence des couches de ZnO, irradiée à des longueurs d’ondes entre 350 et 450 nm.

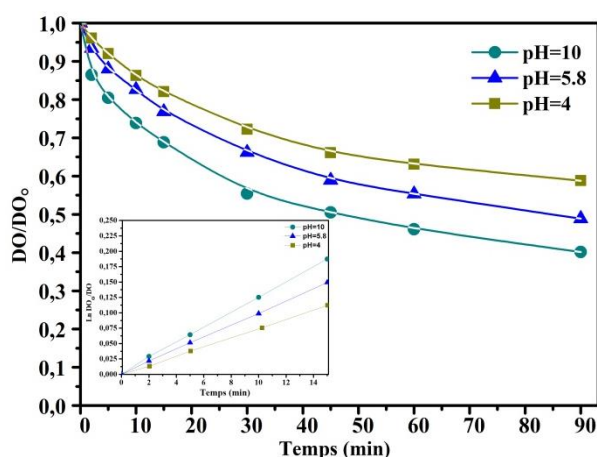


Figure III. 13: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d’une solution $VM= 5 \times 10^{-5} M$ à différents pH, en présence des couches M : $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, irradiée à des longueurs d’ondes entre 350 et 450 nm.

Les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique sont compilés dans le **tableau III.2**

Tableau III. 2: Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du VM en présence d’une couche d’oxyde de zinc à des différents pH, irradiée à des longueurs d’ondes entre 350 et 450 nm.

	pH=4	pH=5.8	pH=10
ZnO			
$K_{app} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.185	0.7	1.2
Temps de demi-vie (min)	374.67	99.02	57.76
Zn _{0.95} Fe _{0.05} O			
$K_{app} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.70	1	1.25
Temps de demi-vie (min)	99.02	69.31	55.45

Les résultats montrent que l'alcalinisation du milieu réactionnel (pH = 10) accélère la disparition du VM, tandis que son acidification les ralentit (pH = 4). Cela s'explique par deux paramètres principaux : d'une part, l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyle selon l'équation III.6 ;



D'autre part, la surface de ZnO est chargée positivement en milieu acide (pH < pH_{PZC}) et négativement en milieu basique (pH > pH_{PZC}). De plus, le point de charge nulle (pzc) pour le ZnO est à pH = 8.6 ¹⁸ (Figure III. 14).

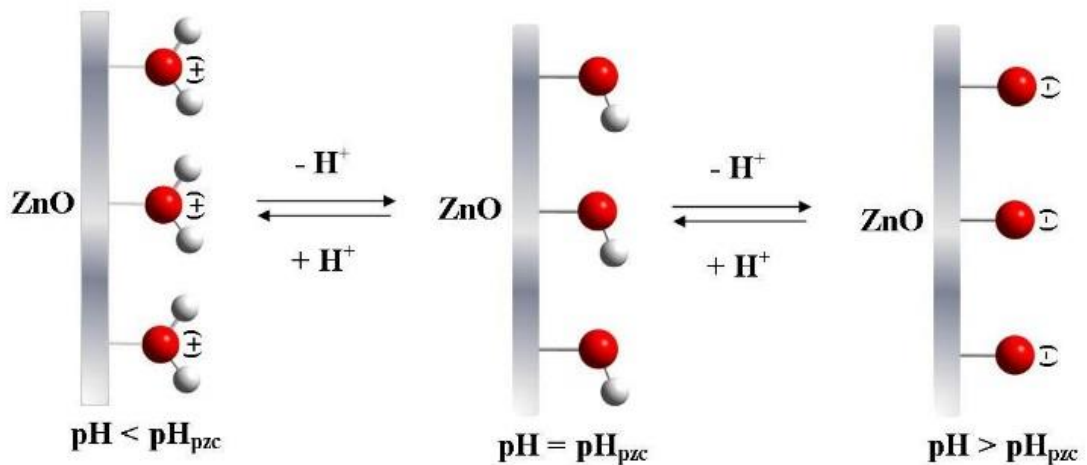


Figure III. 14: Modification de la charge de la surface du ZnO en fonction du pH.

En milieu acide, les radicaux hydroxyle peuvent se former par réaction entre les ions hydroxyle et les trous positifs, tandis qu'en milieu basique, ces radicaux OH^\bullet sont plus facilement produits par l'oxydation des ions hydroxyle disponibles à la surface du ZnO, permettant ainsi l'adsorption de certaines molécules de colorant cationique sur ces sites¹⁹. Ces résultats ont été observés lors de l'adsorption du bleu de méthylène sur la kaolinite²⁰. Selon *Daneshvar et coll.*, la surface du ZnO est chargée négativement, créant une répulsion des molécules anioniques²¹.

Les résultats démontrent que l'alcalinisation du milieu réactionnel accélère la disparition du VM, ce phénomène étant attribué à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle, et que les cinétiques de la phototransformation catalytique du VM sont essentiellement contrôlées par les espèces réactives OH^\bullet . Les mêmes résultats ont été obtenus avec des couches $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$.

III.1.5.4 Influence de l'ajout d'un piège à radicaux hydroxyle sur la dégradation photocatalytique du VM

Il est communément admis que les alcools agissent comme des pièges aux radicaux OH^\bullet , que ça soit lors des transformations dans des milieux homogènes ou hétérogènes, associées ou non au rayonnement. Leur utilisation permet de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou de photooxydation. Les données de la littérature indiquent généralement l'éthanol, l'isopropanol et le tertio butanol comme choix courant en raison de leur forte réactivité envers les radicaux hydroxyle.

Une solution $\text{VM}=5 \times 10^{-5}\text{M}$ a été placée dans le réacteur photocatalytique dans conditions identiques à celles de la photocatalyse, avec une faible quantité (2 %) d'isopropanol, utilisée comme piège à radicaux hydroxyle, afin d'évaluer leur participation au processus photocatalytique. La **Figure III.15** illustre l'effet de ralentissement dû à l'addition de cet alcool. On peut conclure que le processus de la dégradation photocatalytique pourrait se produire en deux phases : une première, majoritaire, attribuée aux radicaux OH^\bullet , et une seconde, minoritaire, attribuée aux trous positifs (h^+) formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur, comme rapporté dans des données bibliographiques²².

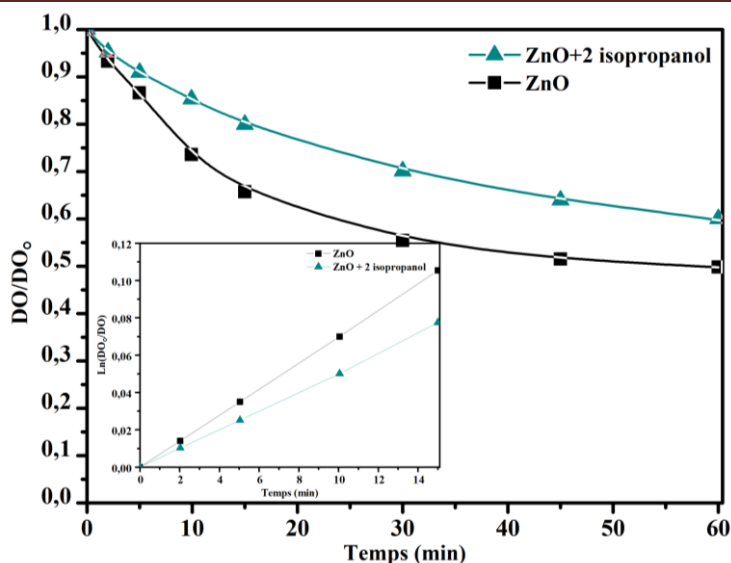


Figure III. 15: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d’une solution VM= 5×10^{-5} M, en présence des couches de ZnO et de 2% d’isopropanol, irradiée à des longueurs d’ondes entre 350 et 450 nm.

L’isobutanol a été choisi car il n’absorbe pas les longueurs d’onde supérieures à 260 nm et sa réaction avec les radicaux OH^{\bullet} ²³.

En effet, après 30 minutes d’irradiation, on observe une disparition de 30 % du VM en présence de 2 % d’isopropanol, alors que sans alcool, la disparition a été de 45 % pour le même temps d’irradiation. Cela confirme la participation des trous positifs et des radicaux OH^{\bullet} dans le processus photocatalytique d’élimination du VM, sans oublier la contribution de la photolyse directe du VM, qui représente environ 25 % pour le même temps d’irradiation. Nous constatons que la photocatalyse du VM n’est pas totalement inhibée en présence de l’alcool, ce qui est attribué à la contribution des trous positifs à la dégradation. Le **Tableau III.3** permet de comparer les constantes de vitesse apparentes et les temps de demi-vie pour la transformation photocatalytique de la solution VM à 5×10^{-5} M en présence de couches de dioxyde de zinc sans et avec ajout de 2 % d’isopropanol.

Tableau III. 3: Les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie lors de la transformation photocatalytique d’une solution VM= 5×10^{-5} M en présence de couches ZnO sans et avec 2% d’isopropanol.

Couches mince	ZnO	ZnO + isopropanol
$K_{app} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.7	0.54
Temps de demi-vie (min)	99.02	128.36

III.1.5.5 Dégradation photocatalytique du VM sous irradiation solaire

Le 3 juin 2021 à 11 heures, nous avons examiné la photocatalyse d'une solution VM= 5×10^{-5} M dans le réacteur photochimique et sous les mêmes conditions que la dégradation photocatalytique, en remplaçant la lampe (une source artificielle coûteuse) par le rayonnement solaire (une source naturelle gratuite). La **Figure III.16** présente l'évolution du spectre d'absorption UV-visible en fonction du temps.

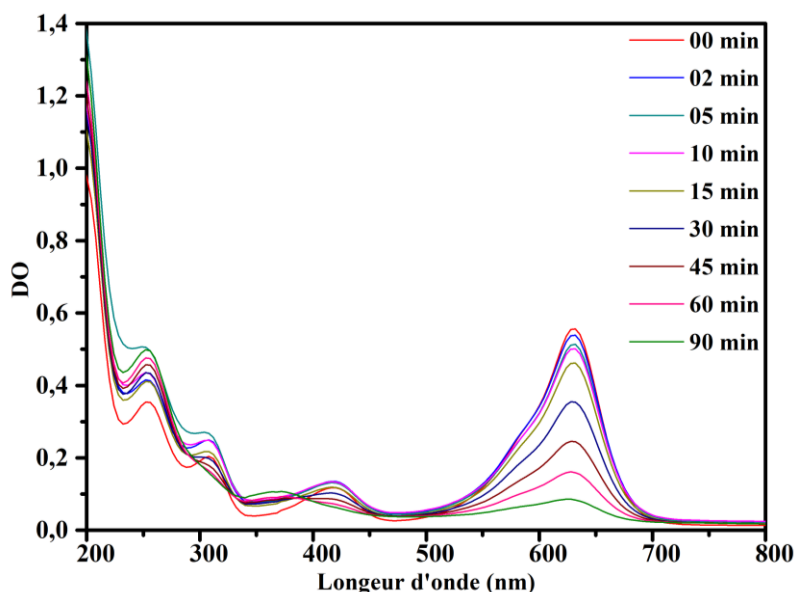


Figure III. 16: Evolution du spectre UV-visible lors de la transformation photocatalytique d'une solution VM = 5×10^{-5} M en présence des couches minces de $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, sous irradiation solaire.

La **Figure III.17** illustre la cinétique de la dégradation photocatalytique du VM en présence de $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ sous irradiation solaire, mettant en évidence l'efficacité du système à base de couches minces $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ /irradiation solaire. Cette cinétique est exponentielle d'ordre apparent 1, avec une constante apparente de vitesse de $1.30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (**Figure III.17**) et un temps de demi-vie de 53.32 minute.

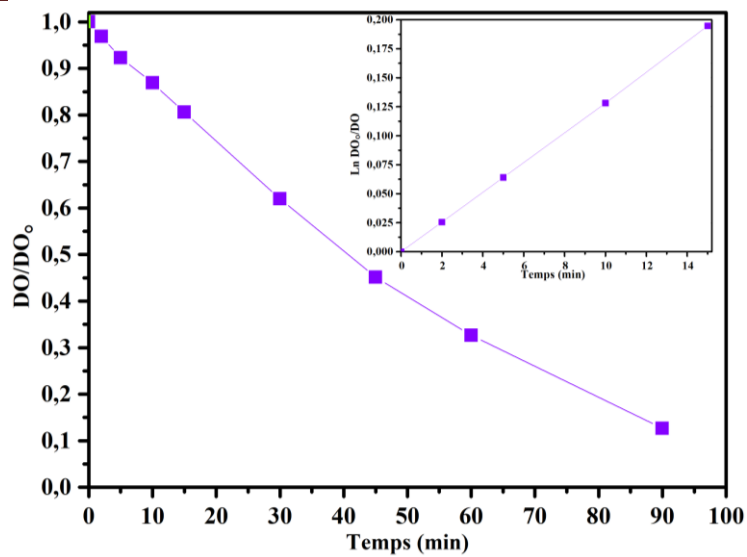


Figure III. 17: Cinétiques de la dégradation photocatalytiques d'une solution $VM= 5 \times 10^{-5}M$, en présence des couches de $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ sous irradiation solaire.

III.2 DEGRADATION DU RhB PAR ZnO PUR ET DOPE $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$

III.2.1 Photolyse direct

Dans le dispositif d'irradiation précité (§.II.4.3), la concentration initiale de la solution aqueuse de RhB d'un volume de 150 ml irradiée est égale à $10^{-5}M$, et le pH mesuré est initialement égal à 7.76. La **Figure III.18** montre l'évolution du spectre UV-visible de la phototransformation directe RhB en fonction du temps d'irradiation.

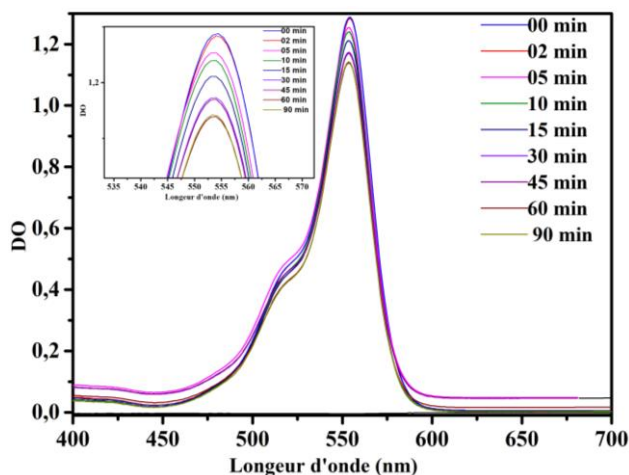


Figure III. 18: Evolution du spectre UV-visible de phototransformation directe d'une solution RhB = $10^{-5} M$, irradiée à des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 450 nm.

On observe une diminution de la bande principale de longueur d'onde 553 nm. Cette modification du spectre d'absorption UV-visible indique que la composition de la solution change au cours du processus d'irradiation, et la lumière émise induit la conversion de RhB, indiquant sa phototransformation.

Sur le tracé de la cinétique de la dégradation du RhB (**Figure III.19**) on observe une dégradation rapide au début, puis elle diminue, cela est attribué à la compétition avec les photoproduits formés sur les photons de la lumière incidente. Le taux de dégradation est 8%. L'allure de la photolyse est exponentielle d'ordre apparent 1 avec une constante de vitesse apparente correspondante à $4,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 172 minutes (**Figure III.19**).

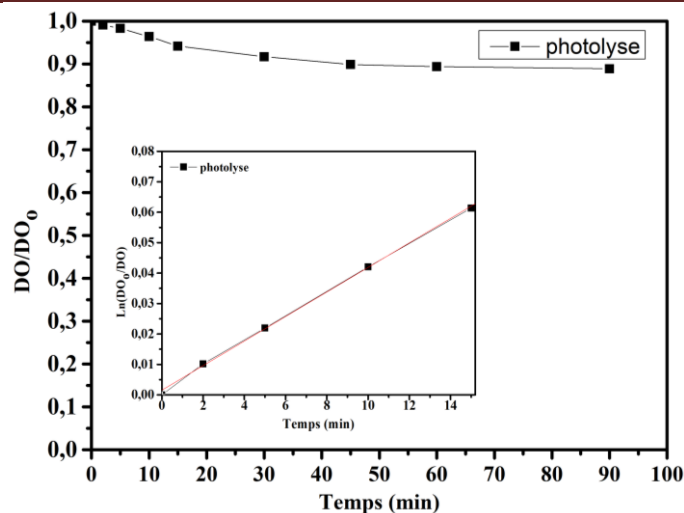


Figure III. 19: Cinétique de la photolyse directe d'une solution RhB = 10^{-5} M, irradiée à des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 450 nm.

III.2.2 Caractérisation structurale

III.2.2.1 Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure III.20** illustre les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des films ZnO purs et dopé $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ à des concentrations variables de la solution d'acétate de zinc dihydraté de 0,1, 0,3 et 0,5 M. Les pics sont observés à des angles spécifiques de 31.32° , 34.64° , 36.92° , 47.93° et 62.32° correspondant respectivement aux directions cristallographiques (100), (002), (101), (102) et (110)²⁴. Une disparité perceptible entre ZnO et $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ est évidente dans l'intensité maximale accrue sur l'ensemble des films de $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$, ainsi que dans des pics plus larges signifiant la présence de Ni et des changements dans les positions des pics. Outre les défauts du réseau cristallin, il existe d'autres facteurs qui peuvent fournir une compréhension complète des déplacements de pic observés dans les modèles DRX. Parmi ceux-ci figurent des changements dans la structure cristalline, car différentes structures cristallines présentent des modèles DRX distinctifs. Par conséquent, toute modification de la disposition des atomes au sein du réseau cristallin entraînera des déplacements de pics. De plus, les disparités de réseau peuvent induire des contraintes qui modifient les distances interatomiques. Pendant ce temps, les défauts ou imperfections microstructurelles au sein du réseau cristallin, tels que les dislocations, les défauts d'empilement ou les joints de grains, conduisent à un élargissement et à des déplacements des pics. Ces défauts provoquent des variations locales des paramètres du réseau, affectant le

diagramme de diffraction. Les variations de la composition chimique, telles que le dopage ou la substitution d'atomes au sein du réseau cristallin, ont également un impact sur le diagramme de diffraction par le biais de modifications de la disposition atomique ou de l'environnement électronique local. Les variations de concentration peuvent provoquer une contraction du réseau, entraînant des déplacements observés des pics ^{25, 26}. Le changement observé dans les spectres DRX peut être attribué à un désordre accru du réseau et à une distorsion résultant de la substitution de Zn^{2+} par Ni^{2+} .

Notamment, le pic le plus intense pour un film de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ pur et dopé se produit au niveau (002) dont l'orientation cristallographique préférentielle, indicative d'une structure hexagonale. Cette orientation est modifiée lorsque les ions Ni^{2+} remplacent efficacement les ions Zn^{2+} ^{27, 28}.

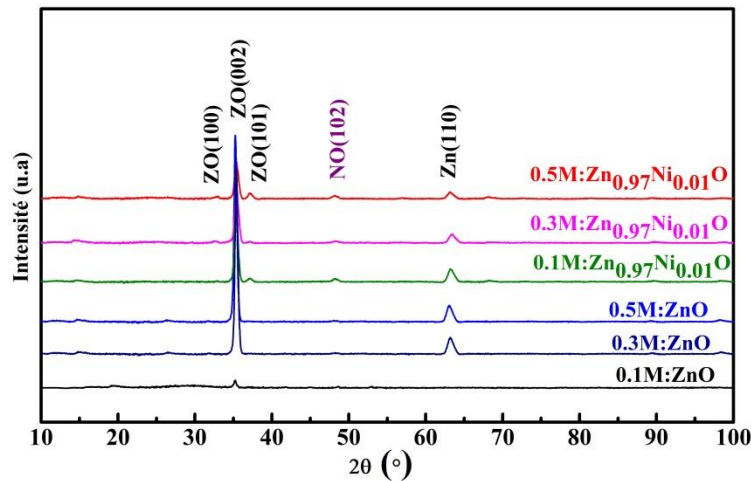


Figure III. 20: modèles DRX de ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ préparés par la méthode de pulvérisation pyrolytique.

L'examen des modèles DRX pour l'analyse structurale a démontré que les échantillons de ZnO pur et dopé $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ présentent des structures de wurtzite hexagonales caractérisées par une pureté de phase appropriée. Cela indique clairement l'absence de toute impureté externe ²⁹. Lors de l'incorporation de Ni dans le réseau de ZnO, la taille cristalline a augmenté de 19 nm (pour 0,5 M : ZnO) à 29 nm (pour 0,5 M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$) (**Tableau III.4**). Les caractéristiques de surface du type nanoparticules avec un volume cellulaire de 47 à 55Å^3 (**Tableau III.5**). En termes d'analyse optique, une augmentation de la taille des cristallites peut affecter les propriétés d'absorption lumineuse du matériau. Des tailles de cristallites plus grandes peuvent conduire à un spectre d'absorption plus large, permettant au matériau d'absorber une plus large gamme de longueurs d'onde lumineuses. Cela peut être avantageux

pour des applications photocatalytiques, l'augmentation de la taille des cristallites peut influencer la surface disponible pour les réactions catalytiques ³⁰

Par conséquent, la différence de taille cristalline du ZnO et du ZnO dopé au nickel peut grandement affecter leurs performances optiques et photocatalytiques, affectant des propriétés telles que la diffusion de la lumière, l'absorption de la lumière et la surface ^{31,32}. La déformation du réseau cristallin a également été prouvée par les paramètres cristallographiques a et c (**Tableau III.5**). Il a été découvert qu'il existe des variations dans les positions des sommets et les constantes du réseau entre ces deux. Cet événement est probablement dû aux contraintes qui provoquent une déformation du réseau, entraînant des changements dans les paramètres du réseau qui déplacent ensuite les emplacements des pics à des degrés divers ³³. Toute modification de cette dernière peut affecter la structure de bande électronique du matériau et ses propriétés optiques. En ce qui concerne les performances optiques, les variations des paramètres de réseau peuvent entraîner des modifications des niveaux d'énergie et de la bande interdite d'un matériau. Cela peut affecter les longueurs d'onde de la lumière que le matériau peut absorber ou émettre, affectant finalement ses propriétés optiques. Pour les performances photocatalytiques, les changements dans les paramètres du réseau peuvent affecter les processus d'interaction de surface et de transfert de charge avec des défauts ou des contraintes dans la structure cristalline, ce qui peut affecter la capacité du matériau à catalyser les réactions et à utiliser efficacement l'énergie lumineuse ^{34,35}. La variation de densité de dislocation du ZnO et du ZnO dopé au Ni peut en effet avoir un impact sur leurs performances optiques et photocatalytiques. Les troubles sont des défauts dans la structure du réseau cristallin d'un matériau et leur densité peut affecter les propriétés du matériau. En termes de performances optiques, les différences de densité de dissociation peuvent affecter la diffusion de la lumière au sein du matériau, ce qui peut affecter sa transparence ou sa réflectivité. En matière de performances photocatalytiques, les changements dans la densité de dissociation peuvent affecter la réactivité de surface et les processus de transfert de charge. Les dislocations peuvent agir comme des sites de piégeage pour les porteurs de charge, affectant leur mobilité et l'efficacité des réactions photocatalytiques ^{36,37}.

Tableau III. 4: Taille des grains (D_{ave}), la déformation du réseau, la densité de dislocation et la Largeur à mi-hauteur (FWHM) des films de ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$.

Solution acetate de zinc	2θ (°)	Peak (hkl)	D (nm)	β (FWHM) ^o	ε (m)	δ (m)
0,1 M	34.095	002	24.8846	0,3542	0.00050358	1.7217E-05
	62.2201	110	14.9209	0.8266	0.00217658	0.00011562
0,3 M	34.6292	002	25.9035	0,3838	0.00052206	2.0475E-05
	36.6248	101	24.5367	0.7085	0.00102313	7.0616E-05
	62.4258	110	14.8766	0,3542	0.00093646	1.3923E-05
0,5 M	34.5706	002	24.5718	0,5904	0.00085123	4.8225E-05
	62.9029	110	14.7753	0.4723	0.00126046	2.4752E-05
Zn_{0.97}Ni_{0.03}O						
0,1 M	34.3722	002	26.0913	0,3838	0.00051794	2.5891E-05
	47.6688	102	19.0781	0,5904	0.00113805	4.5043E-05
	62.1589	110	14.9341	0,5314	0.00139758	3.1919E-05
	34.2682	002	24.7697	0.9446	0.00134986	0.00012625
0,3 M	47.268	102	19.2305	0.7085	0.00135279	6.5036E-05
	62.4984	110	14.8611	0.7085	0.00187586	5.6532E-05
	31.7365	100	28.1955	0.7085	0.00087876	7.1818E-05
	34.4416	002	26.0404	0.2952	0.00039923	1.1891E-05
	36.3624	101	24.7077	0.4723	0.00067681	3.0864E-05
0,5M	47.5498	102	19.1231	0,3542	0.00068083	0.00010628
	57.2322	110	16.0968	0.9446	0.00224867	1.2311E-05

Tableau III. 5: Constantes de réseau, volume cellulaire (V), fraction de remplissage atomique (APF), paramètre de position (u), volume de cristallite (L) des films minces.

ZnO & Zn _{0.97} Ni _{0.03} O	a (Ao)	c (Ao)	V(Ao) ³	APF	U	L (nm)
0.1M:ZnO	2.961	7.259	55.1168315	0.49299143	0,30546282	1.43164848
0,3M:ZnO	2.961	7.2580	55.1092386	0.49305936	0,30547811	1.43135251
0,5M:ZnO	2.955	7.267	54.9541839	0.49145085	0,305116724	1.435544028
0.1M:Zn_{0.97}Ni_{0.03}O	3.351	5.226	50.8216655	0.77496624	0,38705308	0.69675008
0,3M:Zn_{0.97}Ni_{0.03}O	3.2648	5.2194	48.1797317	0.75598602	0,38042197	0.72107885
0,5M:Zn_{0.97}Ni_{0.03}O	3.2495	5.2069	47.6149083	0.75424956	0,37982351	0.72206839

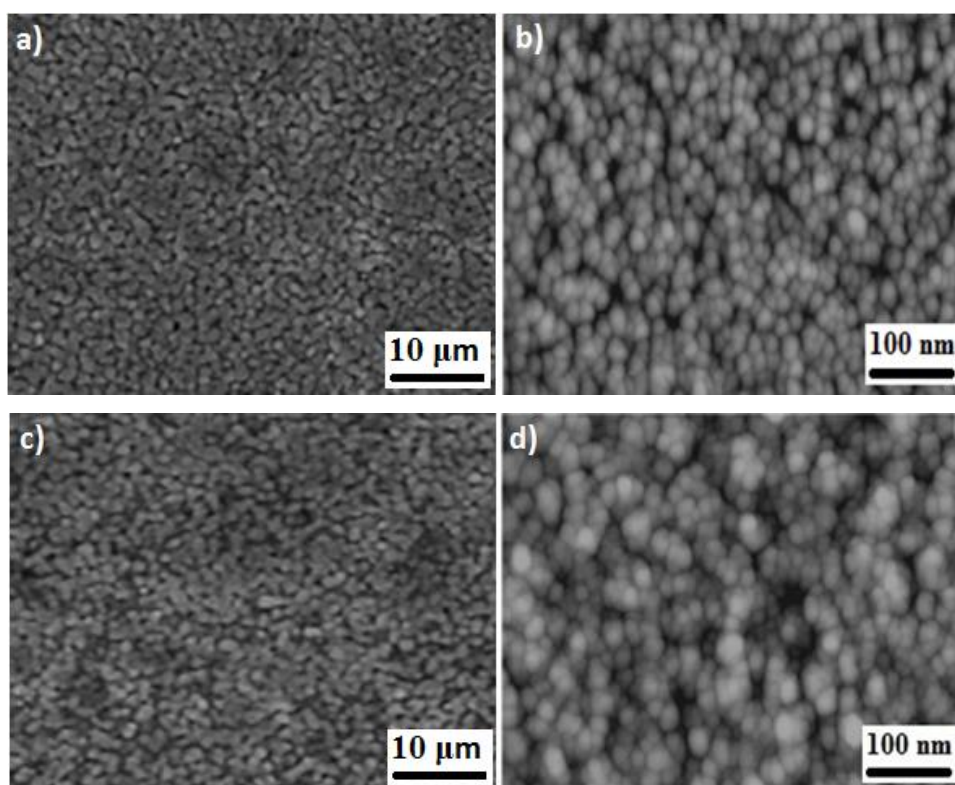
III.2.2.2 Analyse par microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB) et (MET)

Les surfaces de nos couches ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. L'analyse des surfaces des films par MEB permet de confirmer l'homogénéité des films, de suivre la forme des grains et de réaliser une analyse qualitative des couches ³⁸.

La **Figure III.21** représente les caractéristiques de surface de films minces d'oxyde de zinc (0,5 M: ZnO) dopés avec 3 % en poids de nickel à des concentrations molaires de la solution d'oxyde de zinc (§.II.2.1) de : 0.1, 0,3 et 0,5 M. La méthode utilisée pour déposer ces films minces d'oxyde de zinc sur la surface du verre a été pulvérisée par pyrolyse.

Il a été observé que les grains de la couche mince d'oxyde de zinc (**Figure III.21a**) avaient une granulométrie uniforme avec une répartition homogène et de faibles dimensions, montrant que toutes les particules présentaient une forme sphérique. Au même niveau de grossissement MEB pour tous les échantillons, la morphologie des films de ZnO a subi des modifications significatives avec un dopage au nickel de 3 % en poids. L'agglomération des particules est observée avec des concentrations de dopage croissantes³⁹. Cela indique une structure hexagonale aléatoire, conservant la même structure observée dans le ZnO non dopé, ainsi que la configuration sphérique lorsque le nickel est incorporé dans le réseau ZnO ⁴⁰. Les particules ont tendance à s'agréger en raison du rapport surface/volume accru, ce qui entraîne une force d'attraction accrue entre les nanoparticules⁴¹. Cette croissance est attribuée à l'incorporation réussie du nickel dans le réseau d'oxyde de zinc⁴². Ceci a été confirmé par une analyse par microscopie électronique à transmission (MET) sur la **Figure III.22**. Dans le même

temps, la morphologie de surface de films d'oxyde de zinc recouverts de nickel à 3 % en poids à différentes concentrations molaires montre une croissance et une augmentation de la taille moyenne des grains avec molarité croissante (**Figures III.22b, c, d**). OÙ la taille moyenne des grains a été calculée à l'aide de l'image j, où sa valeur varie de 30 nm pour le ZnO pur à 20 nm pour le $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ avec une concentration de précurseur de 0,5M. C'est le même comportement observé pour la taille des cristaux lors de l'analyse par diffraction des rayons X. Des études antérieures ^{43, 44} ont mis en évidence des différences distinctes entre les configurations pures et dopées du nickel, corroborant nos résultats. L'étude de la morphologie de surface des films de ZnO dopés au Ni à travers des micrographies MEB révèle une nette influence du dopage au nickel et de sa concentration. La présence de grains est évidente sur tous les films, confirmant leur nature polycristalline. Notamment, à mesure que la cohésion se renforce, une transformation notable se produit dans la structure de surface des films, caractérisée par un arrangement plus dense de cristaux de forme sphérique, accompagné d'une réduction de la taille moyenne ^{45, 46}.



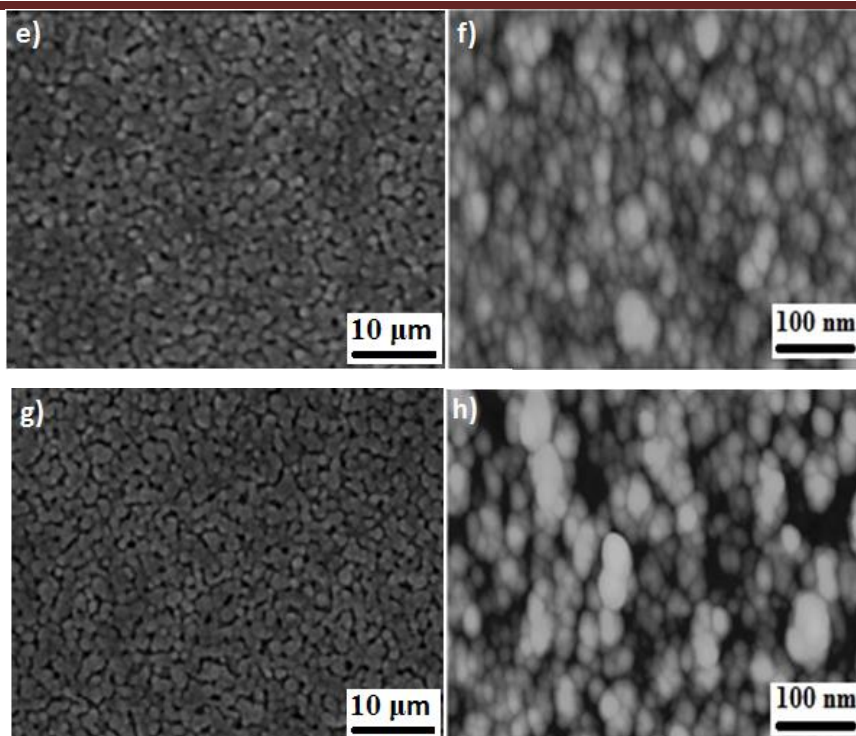


Figure III. 21: SEM de ZnO et Zn_{0.97}Ni_{0.03}O films a différent précurseur de concentrations. (a, b) 0,5M:ZnO, (c, d) 0.1M: Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, (e, f) 0,3M: Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, and (g, h) 0,5M: Zn_{0.97}Ni_{0.03}O.

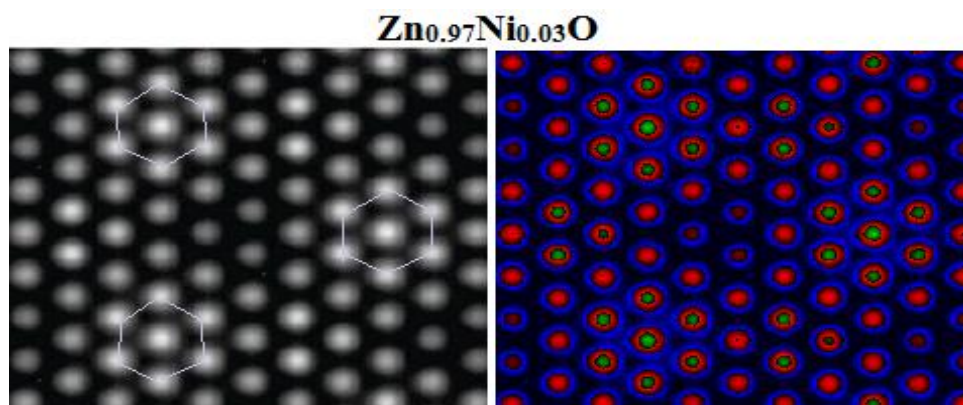


Figure III. 22: TEM de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O couches minces.

III.2.2.3 Analyse aux rayons X a dispersion d'énergie (EDX)

Pour comprendre l'effet des conditions de croissance sur l'incorporation de Ni dans la structure du ZnO, les compositions chimiques de ces ZnO dopés au Ni cultivés sont mesurées par analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), révélant la présence d'ions zinc et oxygène dans l'oxyde de zinc non dopé, et d'ions zinc, oxygène et nickel dans l'oxyde de zinc dopé au nickel (**Figure III.23**). Le spectre EDX montre trois pics identifiés

comme étant du zinc (47.55 %) et de l'oxygène (52.43 %) en présence de couches minces de ZnO pur avec une concentration de la solution d'acétate de zinc de 0,5 M. Ces valeurs sont spécifiques au Zinc et à l'Oxygène, ce qui confirme la composition élémentaire du composé synthétisé. Outre le zinc et l'oxygène, cela est illustré sur la **Figure III.23**, alors qu'en présence de couches de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ avec une concentration de 0.1, 0,3 et 0,5 M. La composition de chaque élément contenu dans l'analyse obtenue de l'EDX, qui donne des pics de (52.63 % pour le Zinc, 46.34 % pour l'Oxygène et 1.03 % pour le Nickel), (54.77 % pour le Zinc, 43.20 % pour l'oxygène et 2.03 % pour le Nickel) , (59.77 % pour le Zinc, 37.35 % pour l'oxygène et 2.88 % pour le Nickel), respectivement. On peut en déduire que l'incorporation de Ni dans le ZnO dopé au Ni affecte à la fois les teneurs en zinc et en oxygène, ce qui peut être le résultat d'états de défauts introduits par le dopage au Ni (dans les échantillons b, c et d). Cela confirme l'incorporation réussie des ions nickel dans le réseau d'oxyde de zinc. De plus, aucune impureté supplémentaire n'a été détectée, confirmant la grande pureté des échantillons. De cette analyse, le rapport en pourcentage atomique moyen Ni/Zn est dérivé de 1.95 %, 3.7 %, 4.8 % de couches $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ à des concentrations molaires de la solution d'oxyde de zinc de : 0.1, 0,3 et 0,5 M. Ce résultat confirme le bon accord avec la concentration expérimentale utilisée lors de la synthèse.

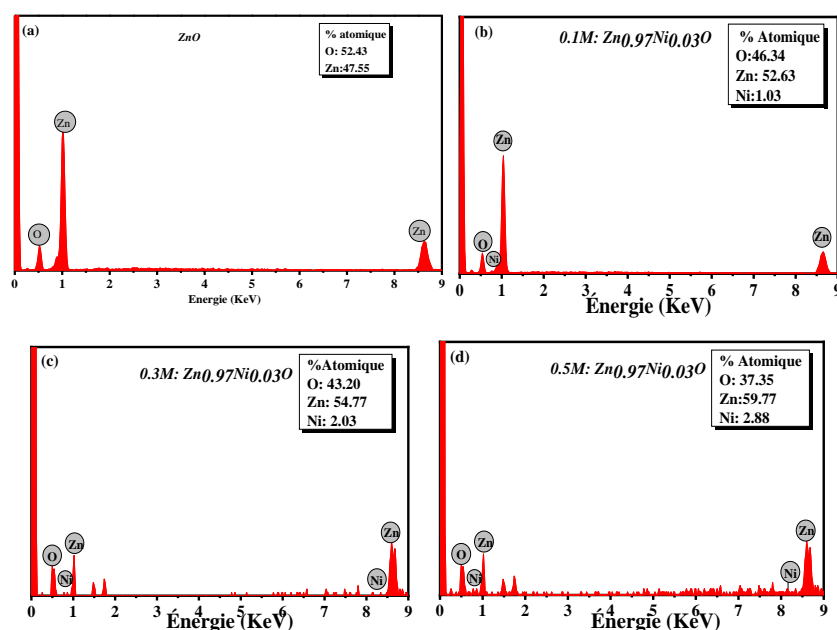


Figure III. 23: spectres EDX de films de ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ avec différentes concentrations de précurseurs. (a) 0,5 M : ZnO, (b) 0.1 M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$, (c) 0,3 M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ et (d) 0,5 M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$.

III.2.2.4 Spectres IR

Les spectres IR obtenus pour différents échantillons ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons impliquées dans le processus de pyrolyse par pulvérisation et de voir les changements qui peuvent survenir en fonction des différents paramètres de production et/ou de la concentration du dopant. Cela peut permettre une compréhension précise de la nature des oxydes métalliques acquis. Typiquement, les oxydes et hydroxydes de nanoparticules métalliques présentent des pics d'absorption dans la région du nombre d'onde inférieur à 1000 cm^{-1} , provenant de vibrations interatomiques^{47, 48}.

Les spectres IR ont été enregistrés sur une gamme de fréquences de 400 à $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre infrarouge. La **Figure III.24** montre les spectres IR en conjonction avec le rapport de concentration. Il a été constaté que les liaisons spécifiques relatives aux différents constituants chimiques ont été utilisées dans la préparation des échantillons. Le pic le plus attendu est sans doute celui de la liaison métallique Zn-O située au numéro d'onde 400.42 cm^{-1} . Ce pic apparaît pour tous les rapports de concentration, en particulier pour le plus petit rapport, égal à 0.1 , auquel on peut ajouter une transmission plus importante par rapport aux autres rapports de concentration. Après dopage avec du nickel à différentes concentrations de la solution d'acétate de zinc, qui variaient à 0.1 , 0.3 et 0.5 M , les pics caractéristiques à 480 , 478 , 467 et 669.43 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration de liaison du Ni-O, comme indiqué dans le littérature^{49, 50}. La troisième liaison est située au nombre d'onde égal à 411.55 , 426.99 cm^{-1} , attribuée à la liaison Zn-O-Ni⁵¹.

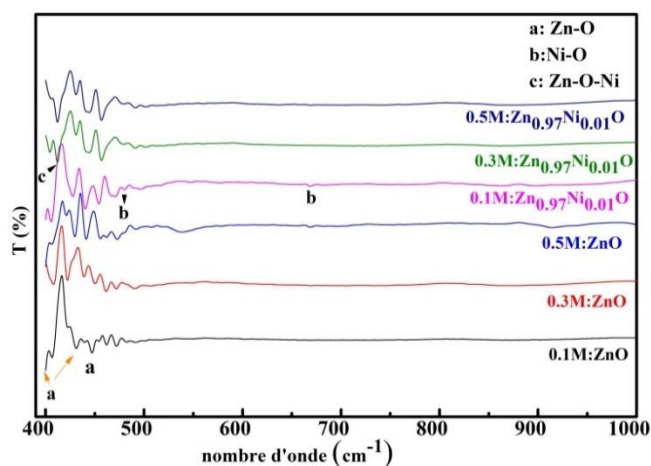


Figure III. 24: spectre IR des couches minces de ZnO et $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$ a diffèrent concentrations (0.1 , 0.3 , and 0.5M).

III.2.3 Caractérisation optiques

III.2.3.1 Transmission optique

La mesure de la transmission des films (**Figure III.25**) varie de ~73 à 78 % pour le ZnO pur, et la valeur de transmission des films de $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ était relativement élevée, ~80 à 89 %. Il y a une différence dans la transmission en fonction des concentrations de 0,1 M, 0,3 M et 0,5 M. La majorité des films sont les plus transparents. Cela suggère que les propriétés de ces films sont sensibles aux variations de molarité ^{52,53}.

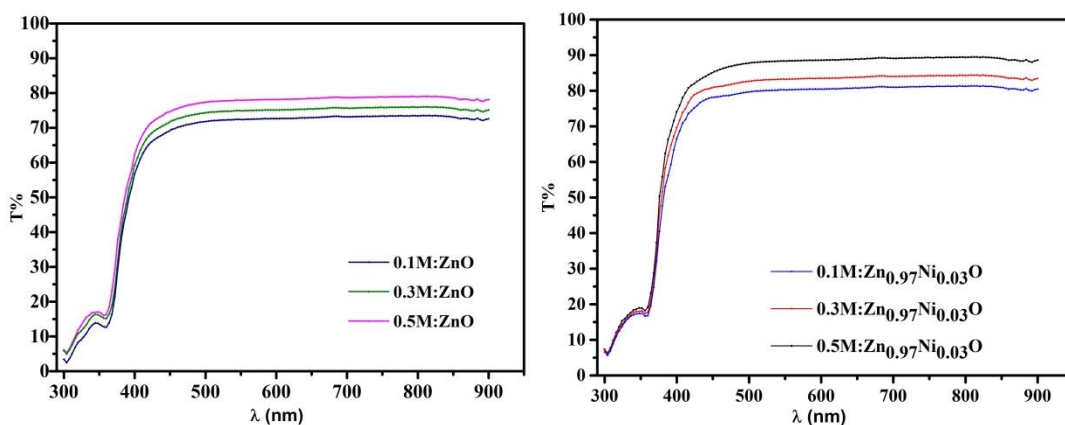


Figure III. 25: variation du spectre de transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO et $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ avec différentes concentrations (0.1, 0,3 et 0,5 M).

III.2.3.2 Détermination de l'énergie de la bande interdite des différentes couches d'oxydes métalliques

La **Figure III.26** illustre la bande interdite optique de films minces de ZnO et de $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ déposés par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre à différentes concentrations. Les caractéristiques optiques des films minces de ZnO ont été évaluées par des mesures au spectromètre ultraviolet-visible.

La présence de deux bords de bande dans les couches minces de ZnO dopées au Ni peut être attribuée à divers facteurs liés à la structure électronique et aux effets de dopage dans le matériau. Lorsque le nickel (Ni) est dopé dans un réseau d'oxyde de zinc (ZnO), il introduit des niveaux d'impuretés dans la structure de la bande. Nous avons constaté que l' E_g des films de ZnO varie entre (3.27- 3.26) eV et (3.25-3.24) eV pour ($\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$). La structure du film et la composition atomique ont influencé la détermination de la bande interdite optique du film. Dans cette étude, la bande interdite optique des films dépendait significativement des concentrations. La réduction de la bande interdite optique a été attribuée à la cristallisation

améliorée du ZnO ⁵⁴. Lorsque le nickel est dopé dans le réseau cristallin de ZnO, il peut créer des niveaux d'énergie dans la structure de bande plus proches de la bande de valence ou de la bande de conduction. Cela réduit la bande interdite du dopant. La présence d'impuretés de nickel donne naissance à des états électroniques supplémentaires qui peuvent faciliter l'absorption de la lumière de moindre énergie, comme la lumière visible. Cela élargit la gamme de longueurs d'onde que le matériau peut absorber, ce qui le rend plus efficace dans les applications photocatalytiques. Il est important de noter que l'effet spécifique du dopage au nickel sur la bande interdite peut dépendre de divers facteurs, tels que la concentration correspondante et le processus de fabrication ^{55, 56}.

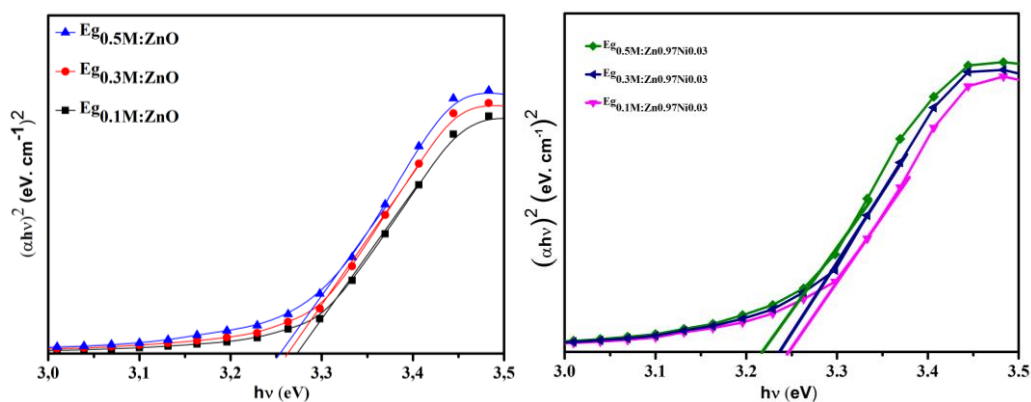


Figure III. 26: La bande interdite optique (E_g) des films minces de ZnO déposés par pyrolyse par pulvérisation de films minces de ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ à différentes concentrations.

III.2.4 Adsorption de la RhB sur les couches minces des oxydes métallique

Avant de mener des recherches sur la dégradation photocatalytique de la RhB Système ZnO / UV. Nous avons trouvé qu'en l'absence de rayonnement UV, il est utile de vérifier d'abord la capacité d'absorption des différentes couches par rapport au RhB. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du procédé en 60 minutes et dans les conditions expérimentales suivantes : RhB = $10^{-5}M$, V = 150 ml, à 20 ± 2 °C en présence des couches minces de ZnO a différent concentration 0.1M, 0,3M, 0,5M. Les résultats obtenus (**Figure III.27**) montrent que L'équilibre d'adsorption est atteint après 45 minutes d'agitation pour les différentes et le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution acétate utilisé pour l'élaboration des couches d'oxyde de zinc (§.II.2.1) de 12% 15% 18%.

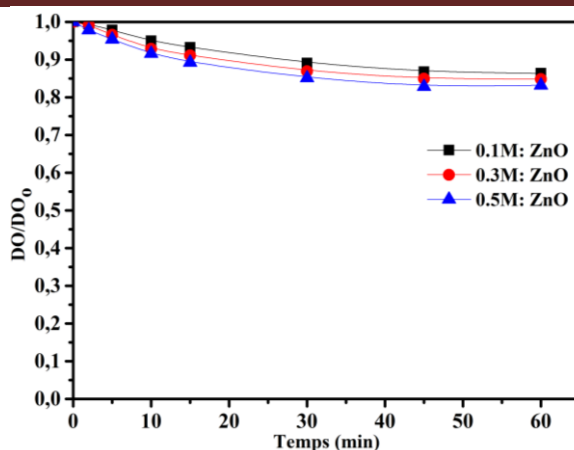


Figure III. 27: Adsorption d'une solution du RhB= 10^{-5} M sur des couches minces de ZnO élaborées par la méthode de spray pyrolyse avec différentes concentrations de la solution d'acétate de zinc.

III.2.5 Transformation photocatalytique du RhB

III.2.5.1 Photocatalyse du RhB par les couches minces de ZnO

On a irradié une solution d'un volume de 150 ml RhB = 10^{-5} M dans le dispositif d'irradiation § II.4.3 En présence de deux couches minces ZnO ($75 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$), une agitation magnétique est maintenue afin d'homogénéiser la solution. Notons que le système est agité pendant 30 minutes avant l'irradiation pour atteindre l'équilibre de l'absorption du colorant sur le catalyseur. L'évolution des spectres RhB UV-vis des trois photocatalyseurs montre que la bande principale à 553 nm diminue. Cette évolution du spectre d'absorption UV-vis indique que la composition de la solution a changé au cours du processus d'irradiation, et la lumière émise induit la conversion photocatalytique de la RhB.

Sur le tracé de la cinétique de la dégradation de la RhB en présence de films minces de 0,5M : $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ (Figure III.29) on observe une dégradation rapide au début puis elle diminue, cela est attribué à la compétition avec les photoproduits formés sur les photons de la lumière incidente. Le taux de dégradation est 45.02%. L'allure de la photolyse est exponentielle d'ordre apparent 1 avec une constante de vitesse apparente correspondante à $6.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 103.61 minutes (Figure III.29).

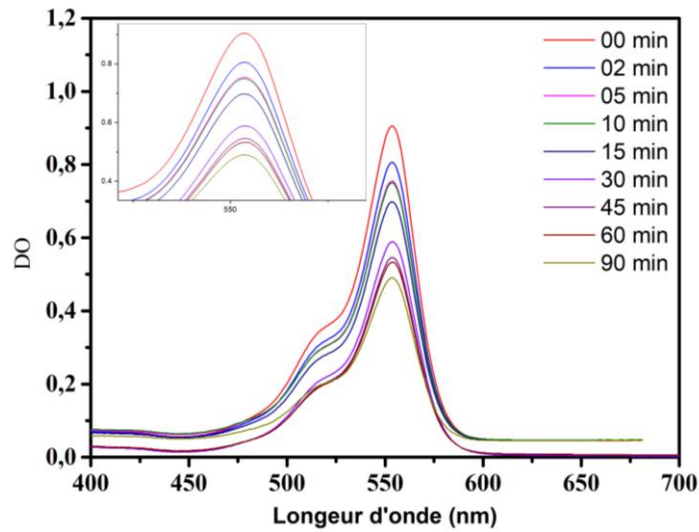


Figure III. 28: Evolution du spectre UV visible de transformation photocatalysé d'une solution RhB = 10^{-5} M en présence des couches minces de 0,5M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$, irradiée à une longueur d'onde irradiée entre 350 et 450 nm.

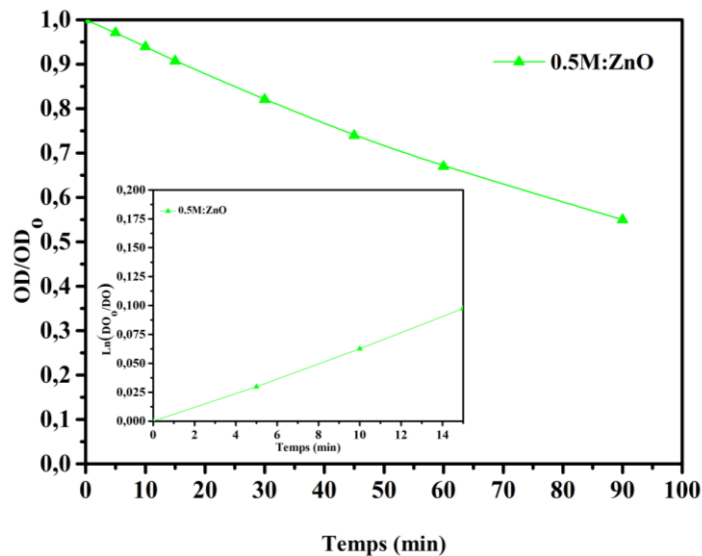


Figure III. 29: Dégradation photocatalytique de la solution de RhB et variation de $\ln (DO_0/DO)$ en fonction du temps en présence des films minces de 0,5M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$

III.2.5.2 Influence de la concentration

III.2.5.2.1 Influence de la concentration de l'acétate de zinc pur

À partir de la **Figure III.30**, il a été constaté qu'après 90 minutes d'irradiation, une concentration de solution RhB = 10^{-5} M disparaissaient en présence de couches minces de ZnO pur avec une concentration de la solution d'acétate de zinc de 0.1, 0.3 et 0.5 M, respectivement. Le comportement cinétique de la dégradation du RhB par photocatalyse est

Illustré dans la **Figure III.30**, la diminution de la concentration suit une évolution exponentielle au fil du temps^{57, 58}. Cette évolution est exprimée par une relation linéaire, où la constante de vitesse est déterminée par la pente de cette ligne⁵⁹. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau III.6**.

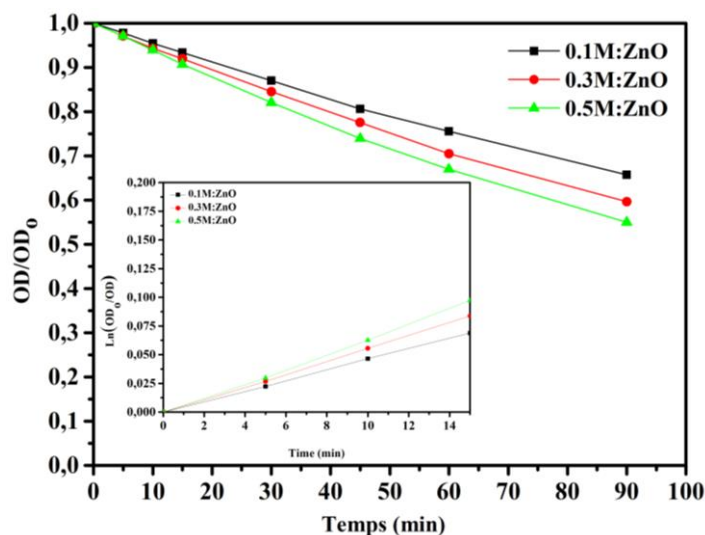


Figure III. 30: (a) Dégradation photocatalytique de la solution de RhB et variation de ln(OD₀/DO) en fonction du temps en présence des films minces de ZnO avec différentes concentrations.

Tableau III. 6: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de ZnO a différent concertation irradiée à des longueurs d’ondes entre 350 et 450 nm

Couche mince	ZnO		
Concentration de la solution de Zn(CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	0.1M	0,3M	0,5M
Taux de dégradation	34.29%	40,36%	45.02%
K _{app} x 10 ⁻³ min ⁻¹	4.68	5.76	6.69
t 1/2 min	148.11	120,34	103.61

III.2.5.2.2 Influence de la concentration de l’acétate de zinc dope nickel

À partir de la **Figure III.31**, il est observé qu'en présence de couches de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, la disparition du RhB est plus importante par rapport à celle observée avec ZnO pur pour les mêmes conditions d'irradiation. Les constantes de vitesse pour Zn_{0.97}Ni_{0.03}O indiquent une amélioration par rapport à ZnO pur, et le temps de demi-vie est plus court avec le matériau

dopé, ce qui signifie une dégradation plus rapide ⁶⁰. Ces observations suggèrent qu'un dopage de 3 % en poids de nickel améliore de manière significative la performance photocatalytique pour la dégradation du RhB. Les résultats sont résumés dans le **tableau III.7**.

La densité de dislocations dans le ZnO et le ZnO dopé au Ni peut influencer leurs performances optiques et photocatalytiques. Les défauts dans le réseau cristallin, tels que les dislocations, peuvent altérer la diffusion de la lumière, impactant ainsi la transparence et la réflectivité du matériau.

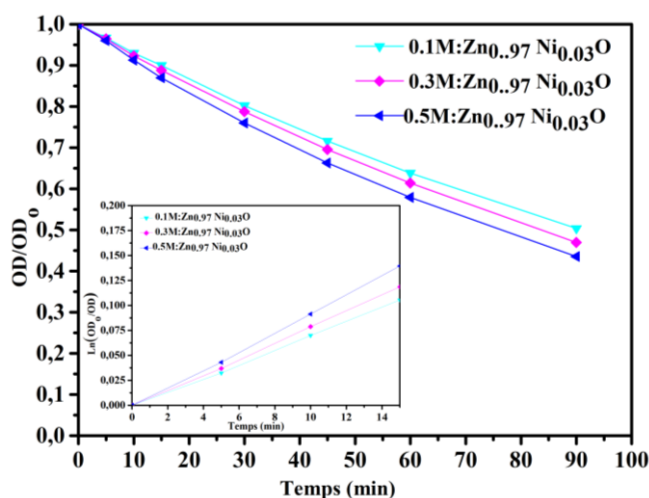


Figure III. 31: (a) Dégradation photocatalytique de la solution de RhB et variation de $\ln(OD_0/OD)$ en fonction du temps en présence des films minces de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ avec différentes concentrations.

Tableau III. 7: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ à différentes concentrations irradiées à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm.

Couche mince	$Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$		
	Sous la lumière UV		
Concentration de la solution de $Zn(CH_3COO)_2$ et $NiCl_2$	0.1M	0,3M	0,5M
Taux de dégradation	49.61%	53.00%	56,44%
$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	7.62	8.38	9.22
$t_{1/2} \text{ min}$	90.96	83.01	75.17

III.2.5.3 Influence du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du RhB

Le pH joue un rôle crucial dans la photocatalyse avec ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$. Cela affecte la charge de surface, l'adsorption et les vitesses de réaction. Différents niveaux de pH peuvent influencer l'activité photocatalytique et la sélectivité de ces matériaux ^{61, 62}. La charge superficielle du ZnO impacte significativement son efficacité photocatalytique. Nous avons étudié cet effet en utilisant des photocatalyseurs à des concentrations de 0,1, 0,3 et 0,5 M. La dégradation photocatalytique des composés xanthènes est plus marquée en milieu acide, favorisée par une forte adsorption du colorant et une réduction accrue des liaisons xanthènes par les électrons de la bande de conduction.

Le **tableau 8** illustre les taux de photodégradation (DO/DO_0) du colorant RhB en présence de catalyseurs à différents pH après 90 minutes d'exposition à la lumière visible. Pour une concentration de 0,1 M de ZnO, l'efficacité de dégradation est optimale en milieu acide, indiquant que le pH acide favorise les performances photocatalytiques.

Le **tableau 9** montre que la variation de $\ln(DO_0/DO)$ en fonction du temps, en présence d'une fine couche de 0.1M : $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$, la cinétique est exponentielle d'ordre apparent 1 à différents pH. En milieu acide, la surface du ZnO tend à être chargée positivement, tandis qu'en milieu alcalin, elle peut devenir négativement chargée. Cette variation de charge influence l'adsorption et l'interaction des espèces à la surface du ZnO.

Le **tableau III.8, 9** montre que la constante de vitesse apparente est maximale à $pH^- 3$ et diminue en milieu basique, où la concentration élevée en ions HO^- entraîne la production significative de radicaux OH^\cdot . En milieu acide, l'adsorption des colorants est nettement plus importante qu'en milieu basique. Ces résultats sont similaires pour les autres concentrations et en présence de catalyseurs ZnO et $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$.

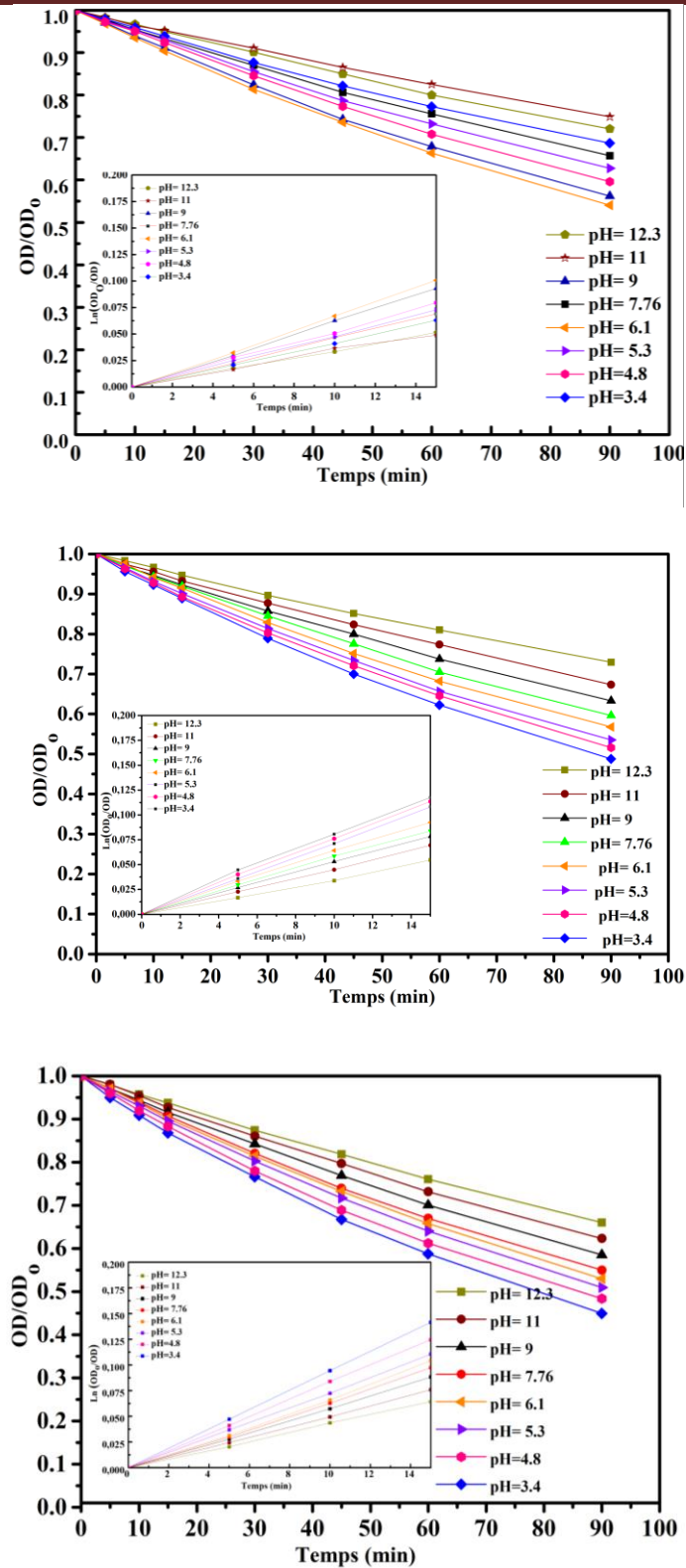


Figure III. 32: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et Variation de $\ln(OD_0/OD)$ en fonction du temps en présence d'une fine couches minces de ZnO avec des concentrations de précurseur 0,1, 0,3, 0,5 M et de pH différent.

Tableau III. 8: regroupent les taux de dégradation, les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de ZnO à des concentrations de précurseur de 0,1, 0,3 et 0,5 M, à différents pH, sous irradiation à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 450 nm.

Couche mince	0,1M : ZnO							
pH	12.7	11	9	7.76	6.1	5.3	4.8	3.2
Taux de dégradation	25.11%	27.95%	31.3%	34.29%	37.23%	40,38%	43.8%	45.95%
$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	3.19	3.68	4.22	4.68	5.22	5.79	6.46	6.85
t ½ min	217.29	188.36	164.25	148.11	132.79	119.71	107.30	101.19
Couche mince	0,3M : ZnO							
pH	12.7	11	9	7.76	6.1	5.3	4.8	3.2
Taux de dégradation	27.05%	32.65%	36.68%	40,39%	43.25%	46.46%	48.39%	51.22%
$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	3.51	4.33	5.03	5.76	6.37	6.95	7.31	7.94
t ½ min	197.48,	160.09	137.80	120,34	108.81	99.73	94.82	87.30
Couche mince	0,5M : ZnO							
pH	12.7	11	9	7.76	6.1	5.3	4.8	3.2
Taux de dégradation	33.98	37.69	41.48	47	45.02	49.03	51.61	55.04
$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	4.62	5.28	5.95	6.69	7.06	7.48	8.09	8.82
t ½ min	150.03	131.28	116.50	103.61	98.18	92.67	85.68	71.46

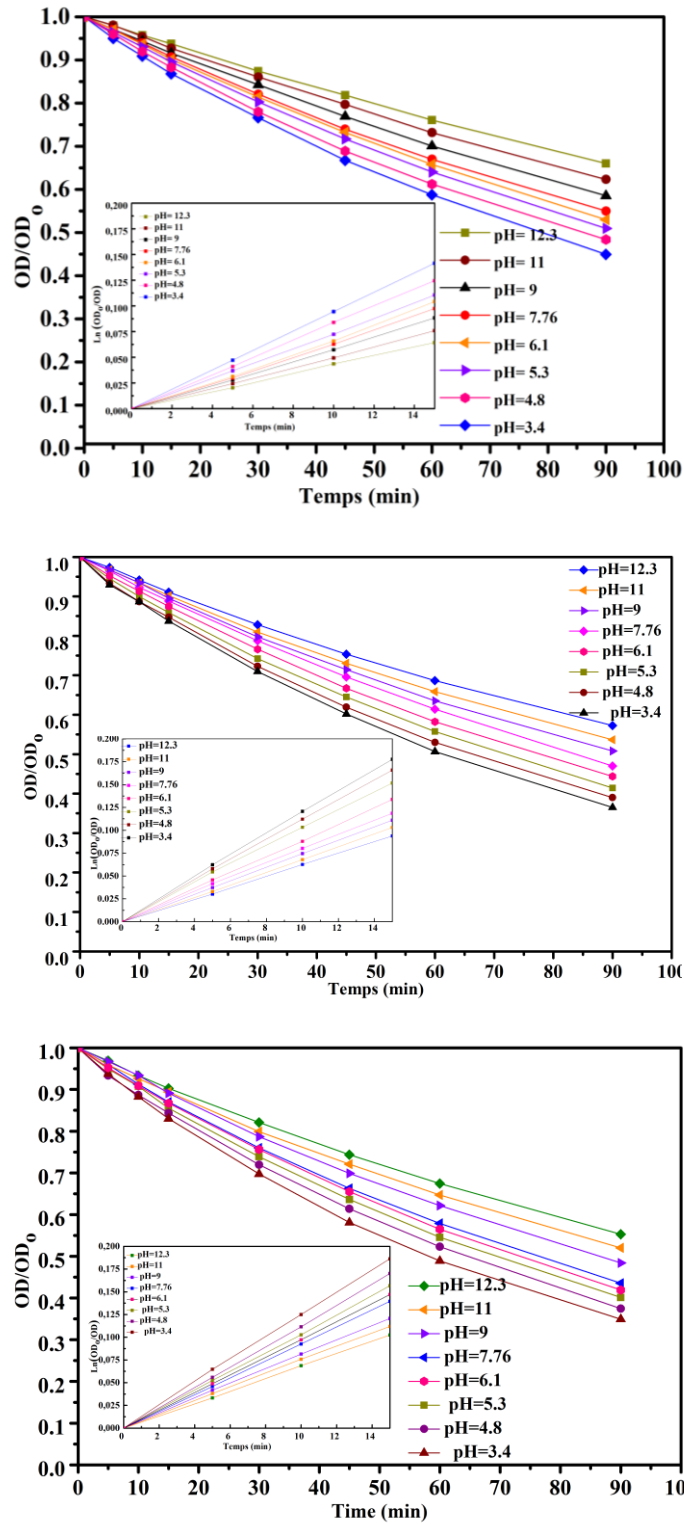


Figure III. 33: (a) Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et (b) Variation de (OD_0/OD) en fonction du temps en présence d'une fine couche d'oxydes métalliques de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ avec des concentrations de précurseur 0.1, 0,3, 0,5 M et de pH différent.

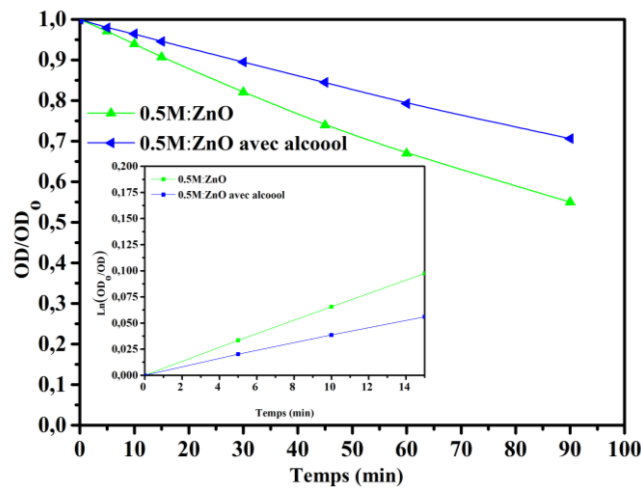
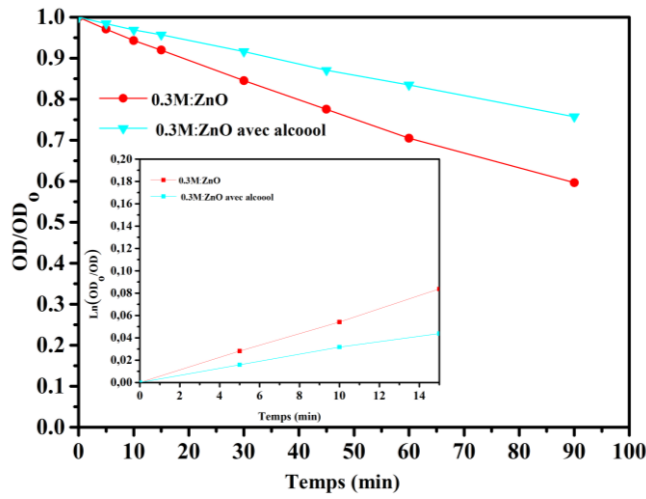
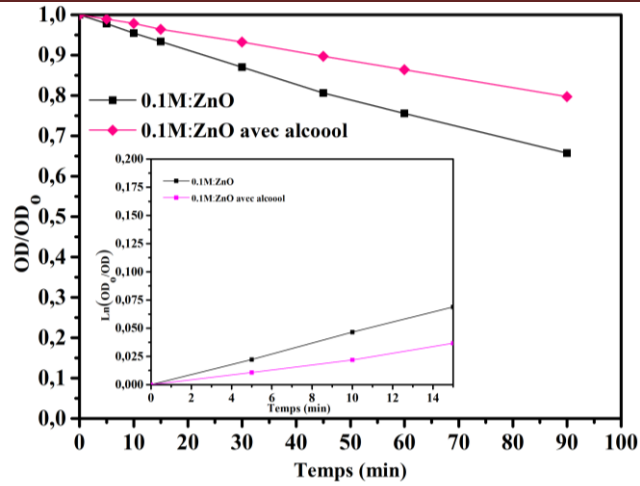
Tableau III. 9: regroupent les taux de dégradation, les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O à des concentrations de précurseur 0,1, 0,3 et 0,5 M, à différents pH, sous irradiation à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 450 nm.

Couche mince	0.1M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O							
pH	12.7	11	9	7.76	6.1	5.3	4.8	3.2
Taux de dégradation	37.83%	41.14%	45.57%	49.61%	52.01%	54.73%	56.85%	58.69%
K _{app} x 10 ⁻³ min ⁻¹	5.27	5.69	6.72	7.62	8.12	8.77	9.23	9.7
t ½ min	131.53	117.68	103.15	90.96	85.36	79.04	75.10	71.64
Couche mince	0,3M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O							
pH	12.7	11	9	7.76	6.1	5.3	4.8	3.2
Taux de dégradation	42.77%	46.35%	49.20%	53%	55.62%	58.6%	61.01%	63.5%
K _{app} x 10 ⁻³ min ⁻¹	6.25	6.95	7.57	8.38	9.01	9.71	10,35	11.12
t ½ min	110.90	99.73	91.57	83.01	76.93	71.38	66.84	62.33
Couche mince	0,5M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O							
pH	12.7	11	9	7.76	6.1	5.3	4.8	3.2
Taux de dégradation	44.74%	47.97%	51.59%	56.44%	58.08%	59.85%	62.52%	65.07%
K _{app} x 10 ⁻³ min ⁻¹	6.57	7.22	8.1	9.22	9.61	10.12	10.76	11.7
t ½ min	105.50	96.00	85.57	75.18	72.13	68.49	64.42	59.24

III.2.5.4 Influence de l'ajout d'un piège à radicaux hydroxyle sur la dégradation photocatalytique du RhB

Une solution RhB = 10^{-5} M a été introduite dans le même réacteur photocatalytique, sous des conditions identiques à la photocatalyse du RhB.

Les **Figures III.34** montre qu'après 90 minutes d'irradiation, les taux de disparition du colorant RhB étaient supérieurs avec les couches minces de $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ par rapport à ZnO pur en présence et en absence d'alcool. En présence d'alcool, les taux de la dégradation étaient réduits. Les constantes de vitesse de réaction étaient également plus élevées pour $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$ que pour ZnO pur, indépendamment de la présence d'alcool, et cette tendance se reflète aussi dans les demi-vies des réactions. Les résultats sont résumés dans le **tableau III.10**



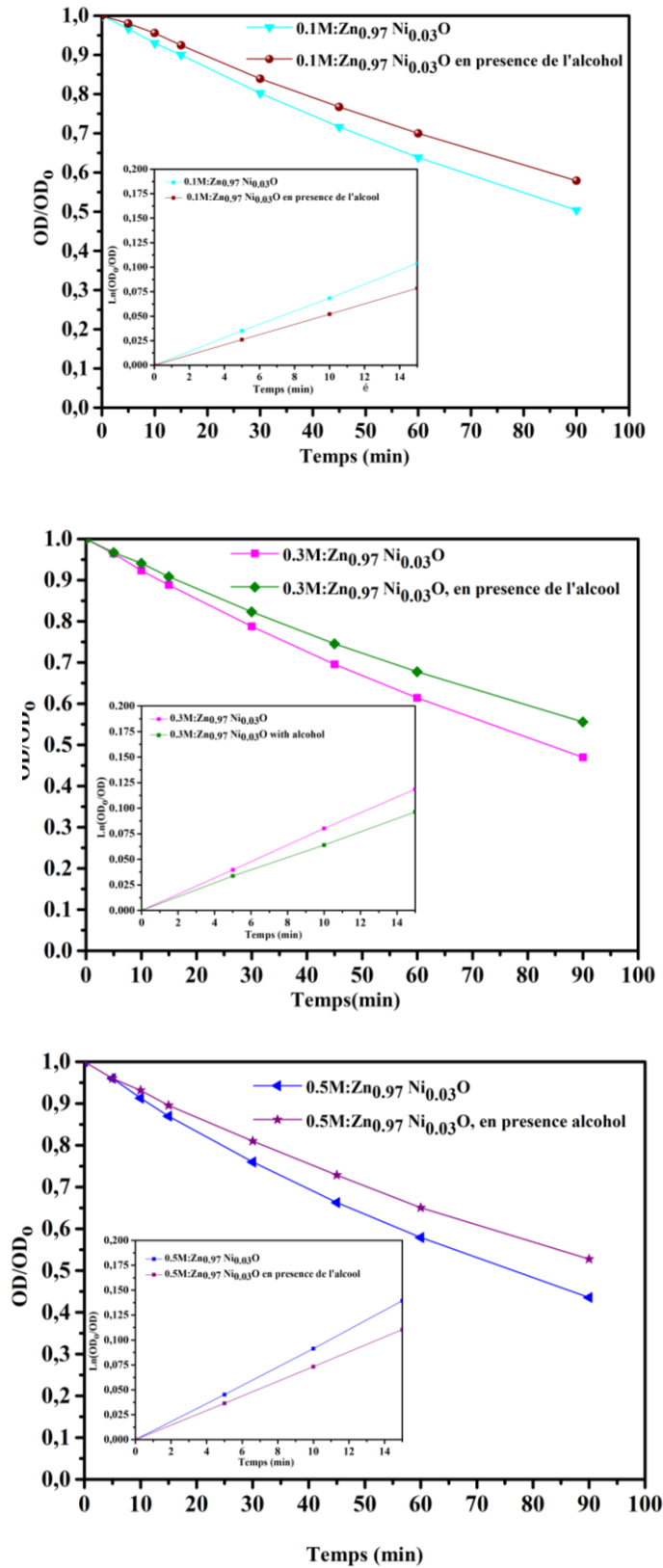


Figure III. 34: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et variation de ln (DO_t/DO₀) en fonction du temps en présence d'alcool ZnO et Zn_{0.97}Ni_{0.03}O avec différent concentration.

Tableau III. 10: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de 0,5M : Zn_{0.97}Ni_{0.03}O et 0,5M : ZnO a différent concertation avec l’absence et l’ajout de l’alcool irradiée à des longueurs d’ondes entre 350 et 450 nm.

Couche mince	Zn _{0.97} Ni _{0.03} O					
	Sans alcool			Avec alcool		
Concentration	0.1M	0,3M	0,5M	0.1M	0,3M	0,5M
Taux de dégradation	49.61%	53.00%	56.44%	42.11%.	44.44 %.	47.25 %.
K _{app} x 10 ⁻³ min ⁻¹	7.62	8.38	9.22	6.15	6.53	7.09
t ½ min	90.96	83.01	75.17	112.7	106.14	97.76
Couche mince	ZnO					
	Sans alcool			Avec alcool		
Concentration	0.1M	0,3M	0,5M	0.1M	0,3M	0,5M
Taux de dégradation	34.29%	40,36%	45.02%	22.64%.	24.27 %.	29.37 %.
K _{app} x 10 ⁻³ min ⁻¹	4.68	5.76	6.69	3.07	2.51	3.86
t ½ min	148.11	120,34	103.61	228	276.15	179.57

III.2.5.5 Dégradation photocatalytique du RhB sous irradiation solaire

Le 29 juin 2023 à 12h 20min, nous avons mené une étude sur la photocatalyse d'une solution RhB = 10⁻⁵ M dans le même photoréacteur et sous les mêmes conditions que la dégradation photocatalytique, en remplaçant la lampe par un rayonnement solaire (source naturelle). Les **Figures III.35 et III.36** montrent qu’Après 90 minutes d’irradiation UV, il a été observé que les pourcentages de disparition du colorant RhB étaient plus élevés en présence de couches minces de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O par rapport à celles de ZnO pur. De même, sous irradiation solaire pour les mêmes concentrations et durée d’irradiation, la disparition du RhB était également plus importante avec les couches minces de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O. Les constantes de vitesse de réaction ont montré que les couches minces de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O avaient des valeurs plus élevées que celles de ZnO pur, tant sous irradiation UV que solaire, indiquant une meilleure activité photocatalytique. Cette efficacité accrue du photocatalyseur ZnO dopé au Ni pour le RhB est attribuée à des interactions favorisant plusieurs voies de transfert de charge, une séparation

améliorée des paires e^-/h^+ , une surface spécifique plus élevée et une génération efficace de radicaux hydroxyle ⁶³. Les résultats sont regroupés dans le **tableau III.11**.

Tableau III. 11: regroupent les taux de dégradation, Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du RhB en présence des couches de 0,5M : Zn_{0.97}Ni_{0.03}O et 0,5M : ZnO a différent concertation irradiée à des longueurs d'ondes entre 350 et 450 nm et sous la lumière solaire

Couche mince	0,5M : Zn _{0.97} Ni _{0.03} O					
	Sous la lumière UV			Sous la lumière solaire		
Concentration	0.1M	0,3M	0,5M	0.1M	0,3M	0,5M
Taux de dégradation	49.61%	53.00%	56,44%	58.54%.	59.99 %.	61.31 %.
$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	7.62	8.38	9.22	9.87,	10.6	11.22
$t_{1/2} \text{ min}$	90.96	83.01	75.17	70.23	65.39	61.77
Couche mince	0,5M : ZnO					
	Sous la lumière UV			Sous la lumière solaire		
Concentration	0.1M	0,3M	0,5M	0.1M	0,3M	0,5M
Taux de dégradation	34.29%	40,36%	45.02%	40.00%	42.44%	45.07%
$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	4.68	5.76	6.69	4.91	5.03	7.05
$t_{1/2} \text{ min}$	148.11	120,34	103.61	141.06	137.8	98.28

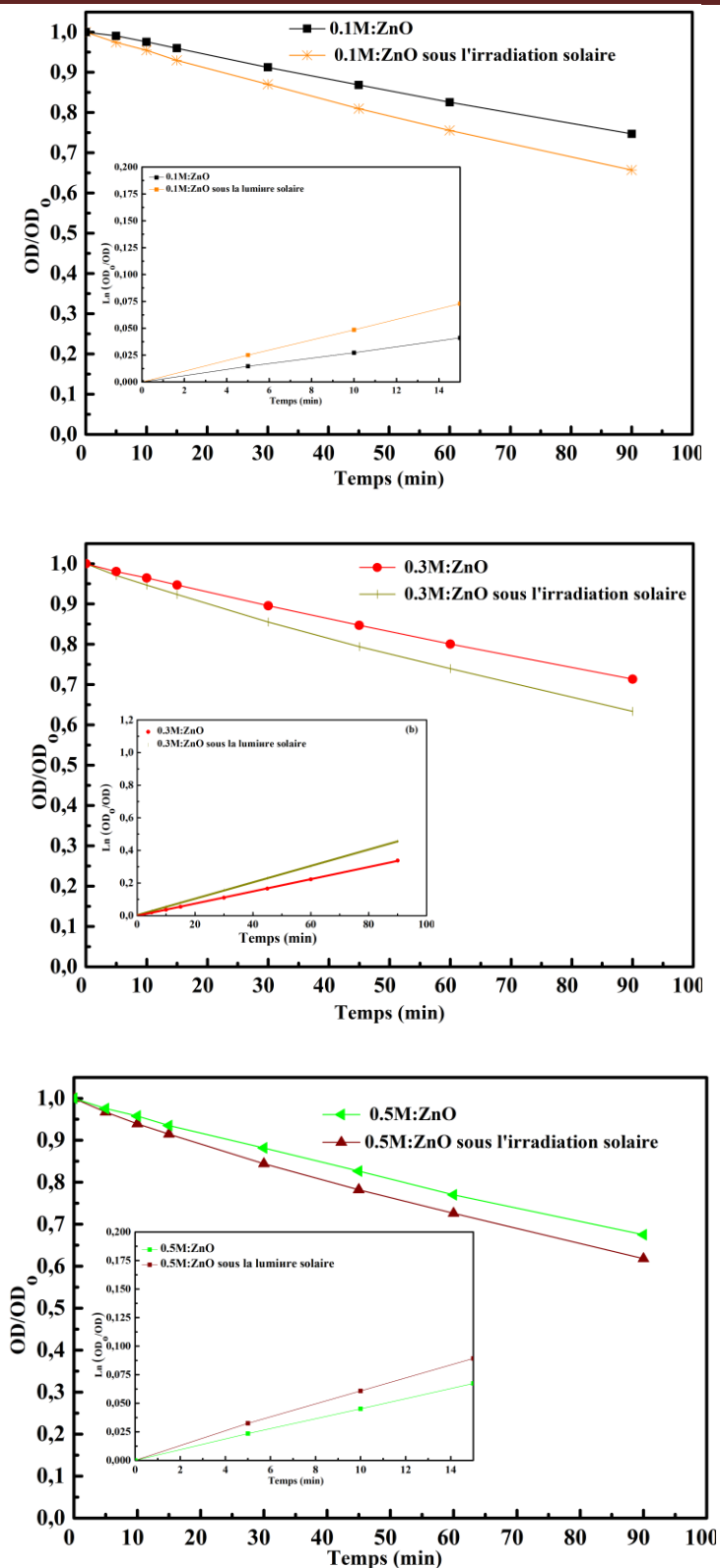


Figure III. 35: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et Variation de $\ln(OD_0/OD)$ en fonction du temps en présence ZnO avec différent concentration. et avec différentes sources de lumière.

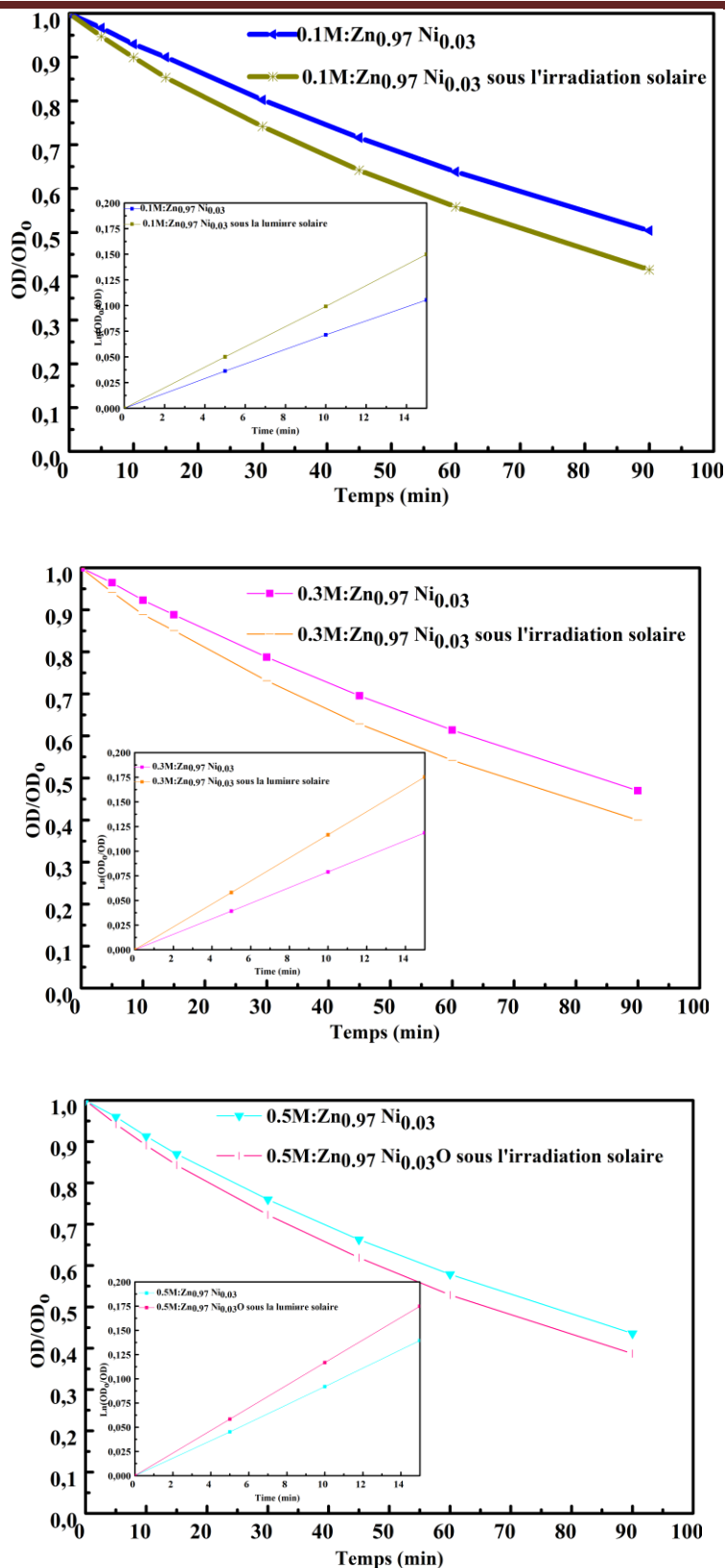


Figure III. 36: Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB et Variation de ln (DO₀/DO) en fonction du temps en présence de Zn_{0.97}Ni_{0.03}O avec différent concentration.

Fine couche de métal oxyde avec différentes sources de lumière.

III.3 DEGRADATION DU RhB PAR SnO_2 PUR ET DOPE $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$

III.3.1 Caractérisation structurale

III.3.1.1 Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X

L'étude structurale de nos couches a été réalisée au diffractomètre ; les résultats sont illustrés sur la **Figure III.37**. À partir de cette Figure, on peut voir que tous les films SnO_2 ont une structure tétragonale selon la carte JCPDS n° 96-500-0225 et pour $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ carte de structure cubique 00-001-1260. La présence de pics de directions (110), (101), (200), (211), (221) et (202) sont situés dans les angles 26.6383° , 33.92° , 37.9273° , 51.7242° , 62.6036° et 71.32° . On peut également remarquer que pour le film de SnO_2 pur, le plus grand pic intense se situe au niveau du plan (211), qui correspond à la structure tétragonale. Toujours sur la même Figure, on remarque également pour le film SnO_2 dopé à 3 % poids Ni qu'il y a une grande différence entre eux, à part une légère augmentation de l'intensité du pic sur toute la couche de $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ et la largeur du pic correspondant à la présence de Ni et le changement de structure et polycristallin selon les plans (111) situés autour de l'angle 44.5° correspondant à une structure cubique à paramètres cristallographiques ; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ (**Tableau III.12**). Il a été constaté qu'il existe une différence dans les positions des pics et les constantes de maillage entre ces deux éléments. Ce phénomène résulte probablement de contraintes provoquant une déformation du maillage, entraînant des modifications des paramètres du maillage qui déplacent ensuite les positions des pics à des degrés divers.

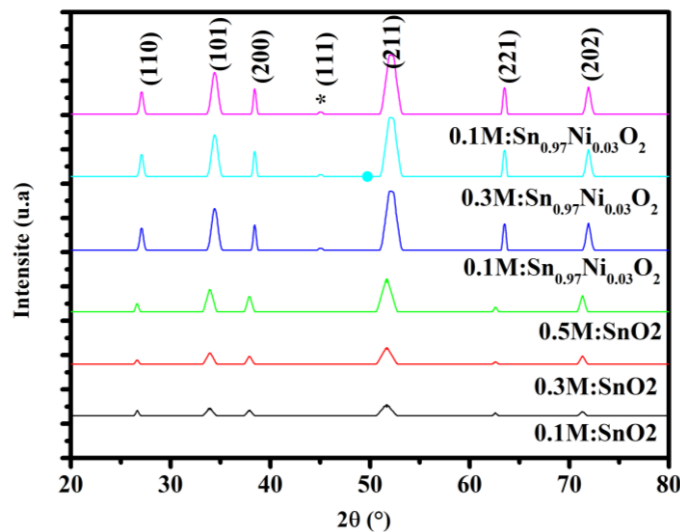


Figure III. 37: XRD pour les films minces SnO_2 et $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$

De plus, la taille moyenne des cristallites (D) a été déterminée pour le plan cristallin dominant dans chaque solvant en utilisant la formule de Scherrer, telle que présentée dans l'équation. III.7 ⁶⁴.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots \text{Eq III. 7}$$

Où k représente la constante avec une valeur de 0.9, λ signifie la longueur d'onde des rayons X, et β et θ désignent la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'angle de Bragg du pic de diffraction dominante, respectivement.

La déformation du réseau et la densité de dislocation des films SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ ont été calculées à l'aide des équations III.8 et III.9 ⁶⁵ :

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \dots\dots\dots \text{Eq III. 8}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots \text{Eq III. 9}$$

Le calcul des constantes de réseau de similarité a été effectué en utilisant les équation III.10 et III.11

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta} \dots\dots\dots \text{Eq III. 10}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \dots\dots\dots \text{Eq III. 11}$$

Les expressions pour le volume cellulaire (V), la fraction de tassement atomique (APF), le paramètre de position (u), et la longueur de liaison (L) sont fournies

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \dots\dots\dots \text{Eq III. 12}$$

$$\text{APF} = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3}c} \dots\dots\dots \text{Eq III. 11}$$

$$u = \left(\frac{a^2}{3c^2}\right) + 0.25 \dots\dots\dots \text{Eq III. 12}$$

$$L = \left(\sqrt{\left(\frac{a^2}{3c^2}\right) + (0.5 - u)^2} \times c\right) \dots\dots\dots \text{Eq III. 13}$$

La comparaison tabulée des valeurs susmentionnées est présentée dans les tableaux III.12 et 13. L'analyse aux rayons X des mesures de la structure cristalline du film a confirmé

la disposition tétragonale. Cette structure spécifique est caractéristique du SnO₂, indiquant que le dopage au nickel modifie la structure du film. Une analyse comparative de la taille des grains, des constantes de réseau, des distances interplanaires, la déformation du réseau, la densité de dislocation, les valeurs de fraction de remplissage atomique (APF), les paramètres de position et les longueurs de liaison entre les films de SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ à différentes concentrations sont présentées dans les **tableaux III.12 et 13**. L'augmentation de la taille des cristallites avec une plus grande concentration en précurseurs peut être attribuée à une nucléation et à une coalescence accrue des grains, conduisant à la fusion de grains plus petits en grains plus gros. Par conséquent, une réduction des défauts de réseau se produit, entraînant une diminution de la contrainte interne et de la densité de dislocation, conduisant à des films plus ordonnés avec moins de défauts. Les paramètres de réseau a, b, c et les distances d'espacement interplanaire d_{hkl} de SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ ont été calculés à l'aide de la formule suivante pour les cristaux non cubiques ^{66, 67}:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots \text{Eq III. 14}$$

Où d représente la distance interplanaire, tandis que h, k et l désignent les indices de Miller. Les valeurs calculées pour a et c sont présentées dans le **tableau III.13**.

Tableau III. 12: distance interplanaire, taille des grains (D_{ave}), déformation du réseau, densité de dislocation, FWHM et degré de cristallinité des films SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂.

SnO ₂	2θ (°)	Peak (hkl)	β (FWHM M) ^o	ε (m). E-12	δ (m) E-12	D _{ave} (nm)	Degree of Crystallinity (%)
0.1 M	33.863	101	0,5946	2.48173	5.12582	21.83	90.9
	37.9777	200	0.4455	1.83906	2.81479		
	51.8179	211	0.995	3.90775	1.27089		
0,3 M	33.92	101	0.6749	2.81673	6.60308	19.88	89.3
	37.9273	200	0.4838	1.99657	3.31759		
	51.7242	211	0.92	3.61289	1.08634		
0,5 M	33.9363	101	0.6684	2.78961	6.4765	19.48	88.6
	37.92	200	0.4748	1.95942	3.1953		

	51.71	211	1.0016	3.93334	1.28759		
Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ (0.1 M)	33.42	101	0.6584	2.74419	6.26733	20.43	88.4
	37.42	200	0,3018	1.24353	1.28696		
	51.14	211	0.9487	3.71832	1.15067		
Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ (0,3 M)	33.42	101	0.6584	2.74419	6.26733	20,38	88.2
	37.42	200	0,3018	1.24353	1.28696		
	51.04	211	0.9423	3.69324	1.13519		
Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ (0,5 M)	33.42	101	0.6584	2.74419	6.26733	19.52	88
	37.42	200	0,3018	1.24353	1.28696		
	51.04	211	1.0093	3.95584	1.30236		

Tableau III. 13: Les constantes de réseau, le rapport de réseau, le volume cellulaire (V), la fraction de remplissage atomique (APF), le paramètre de position (u), le volume de cristallite, la longueur de liaison et les angles de réseau parmi les films SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ avec divers concentrations de précurseurs.

Lattice Constants				Lattice ratio			
SnO ₂	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å) ³	APF	U	L (nm)
0.1M	4,7382	3,1871	0.6726	61,965	1,796	0,986	1,772
0,3M	4.737	3,185	0.6723	61.893	1.798	0.987	1.773
0,5M	4.7358	3,1851	0.6725	61.843	1.797	0.987	1.773
Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ (0.1 M)	3.6168	3.6168	1	40.973	1.208	0,583	0.651
Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ (0,3 M)	3.5238	3.5238	1	37.893	1.208	0,583	0.647
Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ (0,5 M)	3.5175	3.5175	1	37.690	1.208	0,583	0.647

III.3.2 Caractérisation optique du SnO₂ pur et de Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂

III.3.2.1 Transmittance optique

Les **Figures III.38** décrivent les spectres de transmission pour les films minces de SnO₂ pur et de Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ à différentes concentrations de précurseur (0,1, 0,3 et 0,5 M) dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 1100 nm. D'après ces Figures, il est évident que les films présentent une transmission particulièrement élevée dans la région visible, atteignant environ 90 % pour les films de SnO₂ pur et de Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ avec différentes concentrations (0,1, 0,3 et 0,5 M). La **Figure III.38** indique une augmentation de la transparence du film avec une diminution des concentrations de précurseurs, corrélée à une épaisseur, une taille de grain et des caractéristiques de surface plus lisses des films.

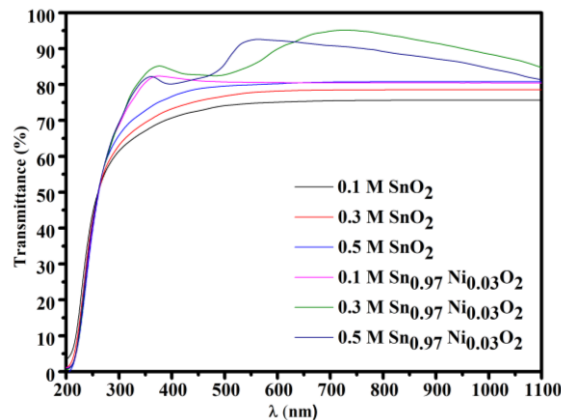


Figure III. 38: Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde des films SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ avec différentes concentrations (0,1, 0,3 et 0,5) M.

Les mesures de transmission fournissent des informations précieuses sur l'énergie de la bande interdite optique des films minces SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂, révélant leur nature en tant que semi-conducteurs à intervalle direct.

L'énergie de la bande interdite optique a été déterminée à l'aide de l'équation du tracé de Tauc, dans laquelle l'extrapolation du segment linéaire du tracé $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ intercepte l'axe d'énergie à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme illustré sur la **Figure III.39**. Il est évident qu'avec une augmentation de la concentration et du dopage du précurseur, l'énergie de la bande interdite optique subit une réduction de 3,8 eV à 3,6 eV. Cette réduction de l'énergie de la bande interdite optique avec l'augmentation de la concentration en précurseurs est liée à l'augmentation de la taille des cristallites, entraînant une diminution de la configuration des joints de grains et par la suite une réduction des défauts tels que les lacunes en oxygène.

Notamment, la valeur E_g dépasse la bande interdite de la couche mince de SnO_2 (3,6 eV) ; ceci est attribué à l'effet *Burstein-Moss*, qui induit une augmentation de la concentration en électrons libres. De plus, d'autres explications plausibles de cette diminution de la bande interdite optique pourraient être attribuées à des variations de contrainte au sein de la structure du film. Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et à la bande interdite (E_g) dans le cas d'un semi-conducteur par l'équation III.15 ^{68, 69} :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g) \dots\dots\dots \text{Eq III. 15}$$

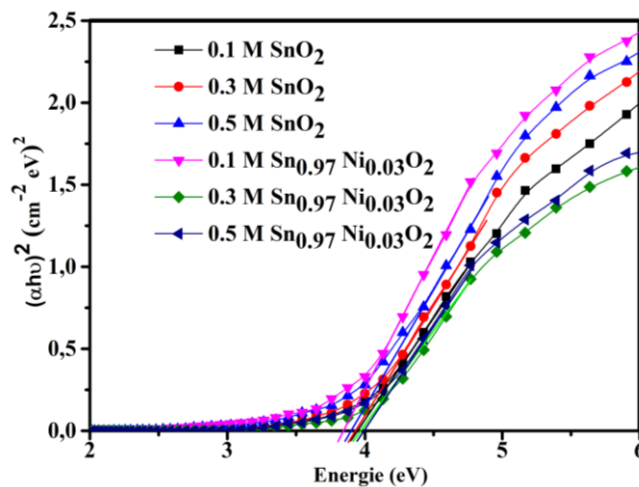


Figure III. 39: Le graphique de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ déposés sur des substrats de verre à différentes concentrations de précurseurs (0.1, 0,3 et 0,5) M

III.3.2.2 Analyse spectroscopie par IR

Les spectres IR de nos films minces de SnO_2 déposés par la méthode de pyrolyse par pulvérisation à différentes concentrations sont tous réalisés à température ambiante dans la plage de fréquences de 400 à 4000 cm^{-1} (Figures III.40). L'existence du pic vers 950 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison Sn-O. De nombreuses bandes apparaissent dont la bande de vibration à 1700 cm^{-1} correspond aux groupes COOR⁷⁰. Les bandes situées entre 1400- 800 cm^{-1} affectées aux modes fondamentaux de vibration des espèces oxygénées à la surface de la couche ou aux modes de vibration du Sn-O. les vibrations entre 660- 600 cm^{-1} attribué aux vibrations de O-Sn-O^{71, 72}. Il existe des bandes de vibrations qui sont liées aux vibrations Sn-O 950 cm^{-1} Sn-O-Sn 675 cm^{-1} ⁷³

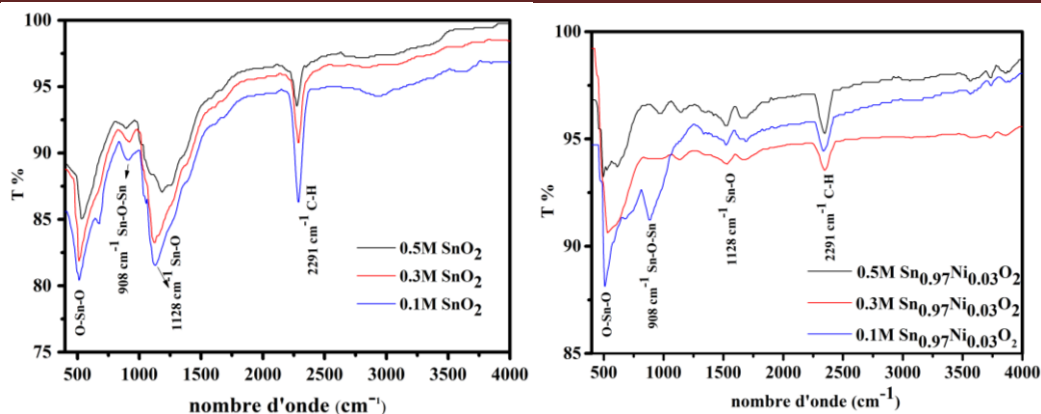


Figure III. 40: spectre IR de SnO_2 et $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ couche minces déposé par la méthode spray pyrolyse a différent précurseur concentrations (0.1, 0,3 and 0,5) M.

III.3.3 Transformation photocatalytique du RhB

III.3.3.1 Photocatalyse du RhB par les couches minces de SnO_2 et $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$

L'irradiation d'une solution de 150 ml de volume $\text{RhB} = 5 \times 10^{-5}$ M. À $\text{pH} = 7,76$ en présence de SnO_2 pur puis de couches minces de $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ de concentration en précurseur 0.1 M. Une agitation magnétique est maintenue afin d'homogénéiser la solution. À noter que le système est agité pendant 30 minutes avant l'irradiation pour atteindre l'équilibre de l'absorption du colorant sur le catalyseur. L'évolution des spectres RhB UV-vis des photocatalyseurs montre que la bande principale à 553 nm diminue. Cette évolution du spectre d'absorption UV-vis indique que la composition de la solution a changé au cours du processus d'irradiation. Et la lumière émise induit la conversion photocatalytique de RhB, comme le montrent les **Figures III.41**. La même procédure est utilisée pour les autres concentrations de précurseurs 0,3 M et 0,5 M pour les deux films SnO_2 pur puis SnI_2 dopé Nickel.

L'ordre cinétique de la réaction de dégradation du RhB par transformation photocatalysée : Comme le montre la **Figure III.41**, la diminution de la concentration a une variation exponentielle de $\ln(\text{DO}/\text{DO}_0)$ en fonction du temps, donnant une droite d'excellente linéarité, avec une vitesse constante égale à la pente de la droite. Nous notons que la valeur de la demi-vie à l'état dopé et à forte concentration est inférieure à celle à l'état pur et à faible concentration, comme le montre le **tableau III.14**.

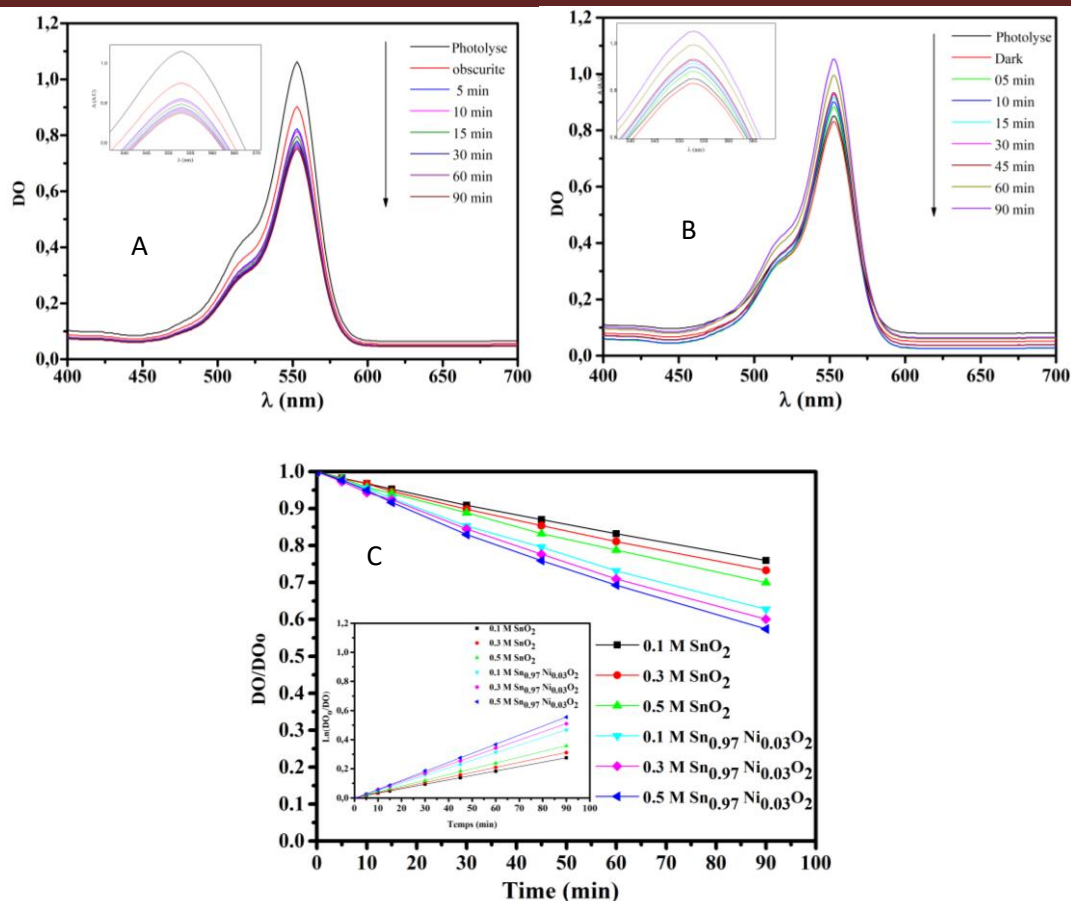


Figure III. 41: A et B Evolution du spectre UV visible de transformation photocatalysée d'une solution RhB. C cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution RhB de films minces SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ préparés avec différentes concentrations.

Tableau III. 14: Influence de diverses concentrations de précurseurs de SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ sur les paramètres cinétiques de dégradation photocatalytique du RhB.

Sample	Kapp (min ⁻¹)	t _{1/2} min
0.1M SnO ₂	0.00304	228.01
0,3M SnO ₂	0.00346	200,33
0,5M SnO ₂	0.00397	174.59
0.1M Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ –UV lampe	0.00521	133.04
0,3M Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ -UV lampe	0.00569	121.82
0,5M Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ –UV lampe	0.00622	111.43

III.3.3.2 Influence du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du RhB

Compte tenu de l'impact de ce paramètre dans la photodégradation catalytique du RhB, on peut modifier la structure de la molécule du polluant, notamment ses formes anioniques et moléculaires. Nous avons évalué leur influence en utilisant une solution de 150 ml de volume $\text{RhB} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ dans un appareil d'irradiation. À pH différent en présence de SnO_2 pur puis de couches minces de $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ de différent concentration de précurseur.

Le pH est un facteur qui influence grandement les processus photocatalytiques. La dégradation photocatalytique des composés xanthènes est plus importante à pH acide.

Les Figures III.42, 43 présente les taux de photodégradation du colorant RhB en présence des couches minces SnO_2 et $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ avec différent concentration sous irradiation UV. Il a été observé que l'efficacité de dégradation varie selon les conditions de pH du milieu. En milieu basique, la dégradation du RhB est plus faible, tandis qu'à pH neutre, à un pH élevé l'efficacité est légèrement améliorée. Cependant, en milieu acide, la dégradation du RhB est significativement plus importante pour la même durée d'exposition à la lumière UV. Ces résultats montrent clairement que les performances photocatalytiques du système sont influencées par le pH, avec une efficacité accrue dans des conditions acides, comme le souligne la Figure. qui indique les taux de dégradation pour la plus grande présentation photocatalytique du SnO_2 et $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ avec une concentration de précurseur de 0.1, 0,3, 05 M avec un pH = 3, à noter. Pour bien explorer les propriétés photocatalytiques des échantillons obtenus, les performances cinétiques de réponse ont été examinées. Les taux de photodégradation du colorant RhB ont été adaptés par l'association cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse réactive (k_{app}) et la durée de demi-vie ($t_{1/2}$) cohérentes sont exposées dans le **tableau III.15, 16**, Il a été constaté que la constante du taux d'élimination du RhB augmente avec la diminution des valeurs de pH. Par conséquent, le traitement efficace des contaminants organiques de l'eau à structure moléculaire comme le RhB avec la technique photocatalytique doit être effectué en milieu acide. La diminution du taux de décoloration par augmentation du pH est due à la dissociation du RhB au niveau des sites $-\text{COOH}$.

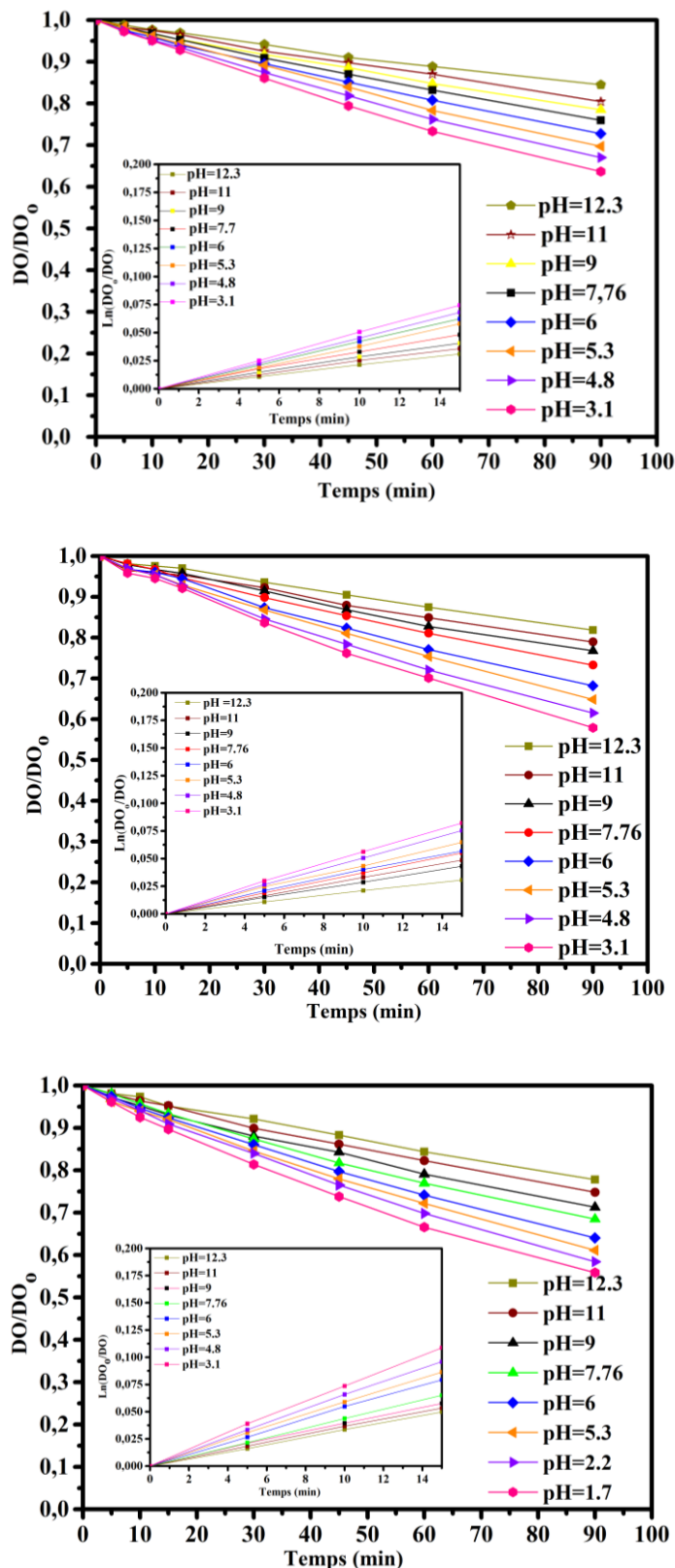


Figure III. 42: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces SnO_2 préparés avec différents pH et concentrations.

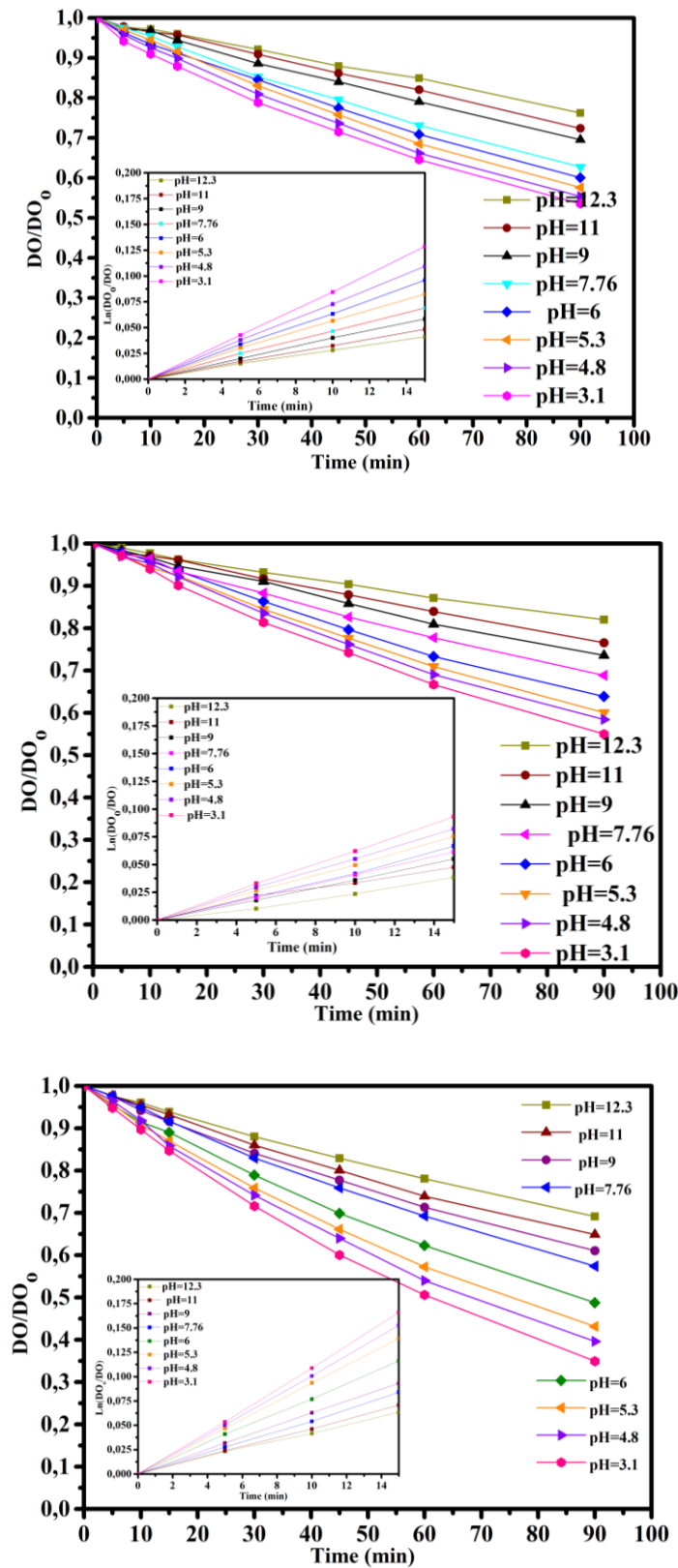


Figure III. 43: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces $Sn_{0.97}Ni_{0.03}O_2$ préparés avec différents pH et concentrations.

Tableau III. 15: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la photocatalyse du RhB avec 0,5 M SnO₂

pH	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} min	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} min	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} min
Sample	0.1M SnO ₂		0,3M SnO ₂		0,5M SnO ₂	
12.3	0.00188	368.695	0.0022	315.067	0.00222	312.228
11	0.00237	292.467	0.00251	276.1542	0.0029	239.0162
9	0.00263	263.554	0.00297	233.3828	0.00344	201.4962
7.76	0.00304	228.008	0.00346	200,3315	0.00397	174.59
6	0.00348	199.180	0.00426	162.7106	0.0058	119.5081
5.3	0.00404	171.571	0.00474	146.2335	0.00595	116.4953
4.8	0.00444	156.114	0.00543	127.6514	0.00608	114.0044
3.4	0.00505	137.256	0.00602	115.1407	0.00661	104.8634

Tableau III. 16: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la Photocatalyse du RhB avec 0.1. 0,3. 0,5 M : Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂

pH	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} min	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} min	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} min
Sample	0.1M Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂		0,3M Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂		0,5M Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂	
12.3	0.002164	320.283	0.0029	238.194	0.00409	169.474
11	0.002574	269.192	0.0035	197.477	0.00551	125.798
9	0.00261	238.464	0.0039	173.721	0.00588	118.486
7.76	0.00521	133.04	0.00569	121.82	0.00622	111.438
6	0.004981	139.141	0.0056	123.997	0.00791	87.629
5.3	0.005404	128.243	0.0062	111.797	0.00932	74.372
2.2	0.00571	124.41	0.0065	105.662	0.01037	66.841
1.7	0.006228	111.283	0.0072	95.634	0.01165	59.497

II.3.3.3 Influence de l'ajout d'un piège à radicaux hydroxyle sur la dégradation photocatalytique du VM

Les alcools agissent comme des pièges à radicaux hydroxyle lors des transitions qui se produisent dans des milieux homogènes et hétérogènes, confirmant ainsi le rôle de ces entités dans les processus de photooxydation. L'isopropanol est utilisé dans ce travail en raison de sa grande réactivité avec les radicaux hydroxyle, ce qui est crucial pour leur rôle dans le piégeage radicalaire pendant la photostimulation de RhB. La solution de RhB, avec une concentration de 5×10^{-5} M, a été introduite dans le réacteur photocatalytique dans des conditions identiques.

Les **Figures III.44, 45** montrent l'effet ralentisseur de l'ajout d'alcool. À travers cela, nous avons conclu que la photocatalyse se déroule en 2 étapes : la première étape est attribuée aux radicaux OH^\cdot et la deuxième étape, une minorité, est attribuée aux trous positifs (h^+) formés par irradiation photocatalytique de surface. Noté : Après 90 minutes d'irradiation, une proportion similaire de RhB disparaît en présence de couches de SnO_2 , que ce soit avec ou sans alcool, ce qui suggère que la présence d'alcool n'a pas d'effet significatif sur le processus de dégradation. Cela indique que les trous positifs et les radicaux OH^\cdot ne jouent probablement pas un rôle crucial dans la photocatalyse de l'élimination du RhB. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'augmentation de la concentration en précurseur ou la présence d'alcool n'améliore pas la dégradation photocatalytique dans ce cas. (Voir **Figures III.44, 45**). Les **Figures III.44**, indique les taux de dégradation pour la plus grande présentation photocatalytique du SnO_2 avec différentes concentrations et en présence et en absence d'alcool. Pour bien explorer les propriétés photocatalytiques des échantillons obtenus, les performances cinétiques de réponse ont été examinées. Les taux de photodégradation du colorant RhB ont été adaptés par l'association cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse réactive cohérentes (k_{app}) et la durée de demi-vie ($t_{1/2}$) sont exposées dans le **tableau III.17**.

Cette interprétation est la même pour les couches minces $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ en présence de l'alcool.

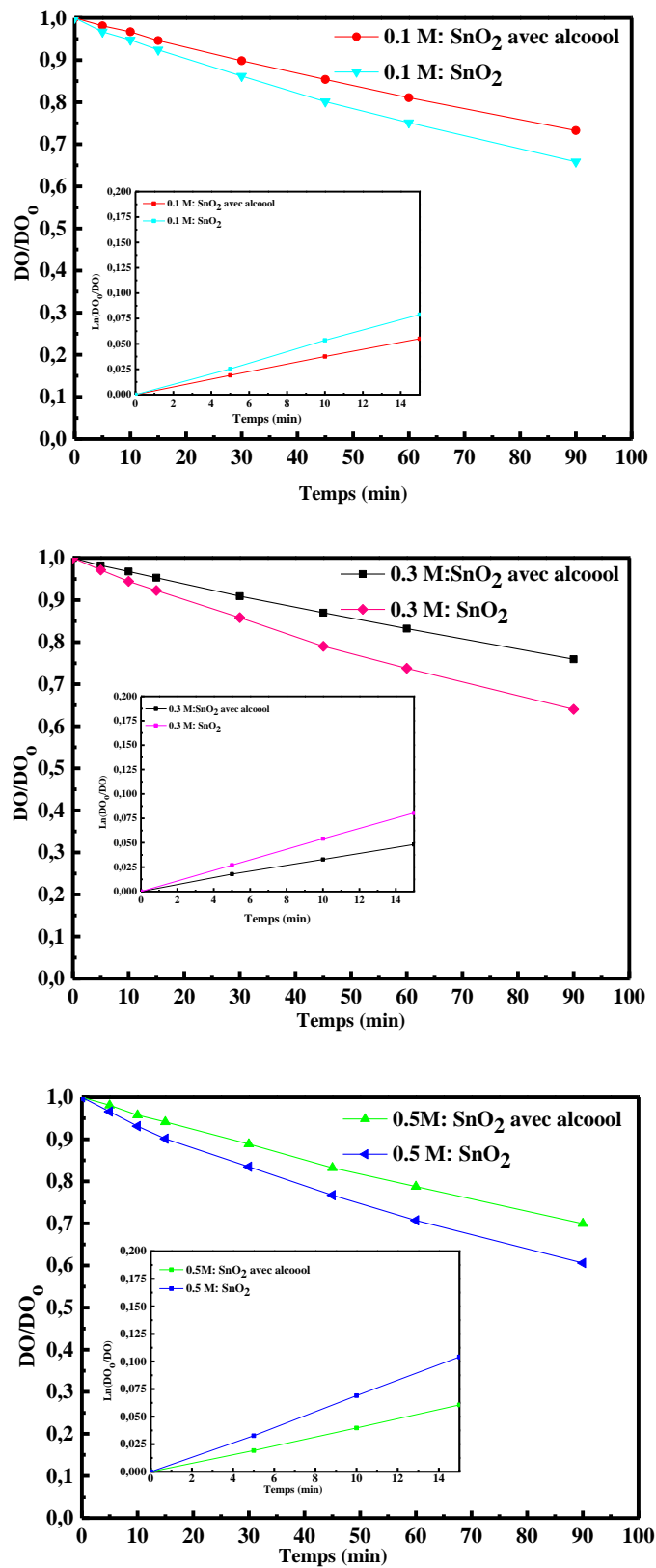


Figure III. 44: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence de films minces SnO₂ préparés avec présence et absence d'alcool.

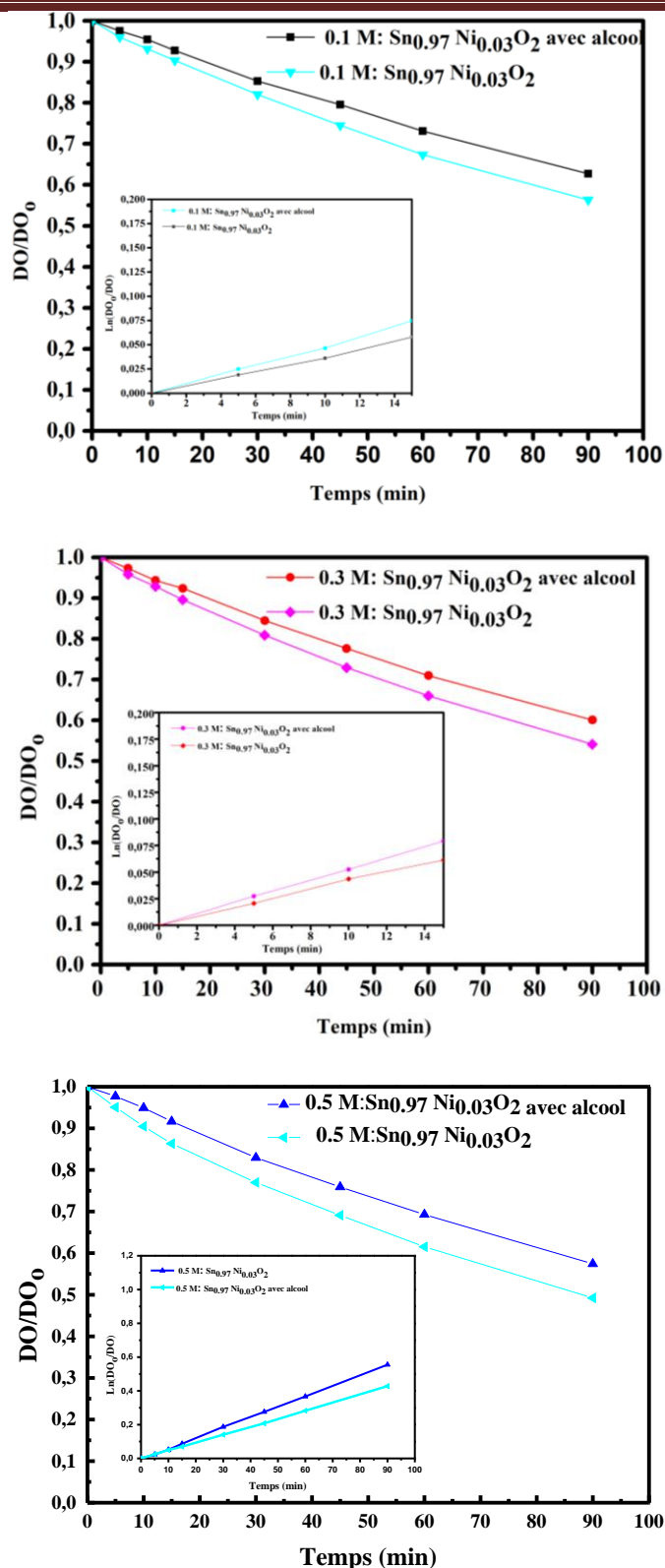


Figure III. 45: Dégradation photocatalytique et variation $\ln(DO_0/DO)$ d'une solution de RhB en présence des films minces SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ préparés avec présence et absence d'alcool.

Tableau III. 17: Influence du pH sur les paramètres cinétiques de la Photocatalyse du RhB avec 0.1, 0,3, 0,5 M : SnO₂, Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ et alcool

	k_{app} (min⁻¹)	t_{1/2}(min)	k_{app} (min⁻¹)	t_{1/2}(min)
Sample	SnO ₂		Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂	
0.1M: SnO ₂ , Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ –UVLamp	0.00304	228.008941	0.00521	133.041685
0,3M: SnO ₂ , Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ –UVLamp	0.00346	200,331555	0.00569	121.818485
0,5M: SnO ₂ , Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ –UVLamp	0.00397	174.596267	0.00622	111.438453
0.1M: SnO ₂ , Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ -UVLamp-Alcohol	0.00461	150,357306	0.00637	108.814314
0,3M: SnO ₂ , Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ -UVLamp-Alcohol	0.00488	142.038357	0.00679	102.083532
0,5M: SnO ₂ , Sn _{0.97} Ni _{0.03} O ₂ -UVlamp-Alcohol	0.00543	127.651414	0.00719	96.4043367

III.3.3.4 Dégradation photocatalytique du RhB sous irradiation solaire

Le 10 juin 2023 à 11h15, nous avons mené une étude sur la photocatalyse d'une solution RhB = 5×10⁻⁵ M dans le même photoréacteur et sous les mêmes conditions que la dégradation photocatalytique, en remplaçant la lampe par un rayonnement solaire (source naturelle).

Les **Figures III.46** illustre l'efficacité du système à base de couches minces de Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ sous irradiation solaire, en fonction de différentes concentrations. Il a été observé qu'une partie du RhB se dégrade sous irradiation UV, tandis qu'une proportion plus importante se dégrade lorsque le système est exposé à la lumière solaire, pour les mêmes concentrations et sur la même durée. Cette différence souligne l'influence de la source lumineuse sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique, avec une meilleure performance sous lumière solaire. Le taux de dégradation des couches de Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ est représenté dans les **Figures III.46**.

On peut conclure que l'augmentation de la concentration de la solution précurseur et en présence de lumière solaire a amélioré la dégradation photocatalytique. La **Figure III.46** présente les taux de dégradation photocatalytique la plus efficace à diverses concentrations, sous la lumière solaire et une lampe UV du Sn_{0.97} Ni_{0.03}O₂, Pour bien explorer les propriétés photocatalytiques des échantillons obtenus, les performances cinétiques de dégradation ont été examinées. Les taux de photodégradation du colorant RhB ont été adaptés par l'association cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse réactive cohérentes (k_{app}) et la durée de demi-vie (t_{1/2}) sont exposées dans le **tableau III.18**, d'après ces résultats e peut conclure que

L'irradiation solaire renouvelable peut ainsi remplacer la lumière artificielle coûteuse émise par les lampes.

On note que l'activité photocatalytique très efficace du photocatalyseur dopé au Ni pour le colorant RhB est attribuée à des interactions impliquant plusieurs voies de transfert de charge, une séparation améliorée des paires e^-/h^+ , une surface spécifique accrue et une génération efficace de radicaux hydroxyle ⁷⁴.

Tableau III. 18: Influence du pH sur les paramètres cinétiques pour la Photocatalyse du RhB avec 0.1, 0,3, 0,5 M : $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ avec lampe UV et lumière solaire Comparaison

Couches minces	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
0.1M: $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ -UV Lamp	0.00521	133.041
0,3M: $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ -UV Lamp	0.00569	121.818
0,5M: $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ -UV Lamp	0.00622	111.438
0.1M: $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ -Solar Light	0.00659	105.181
0,3M: $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ -Solar Light	0.00714	97.079
0,5M: $\text{Sn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ -Solar Light	0.00794	87.298

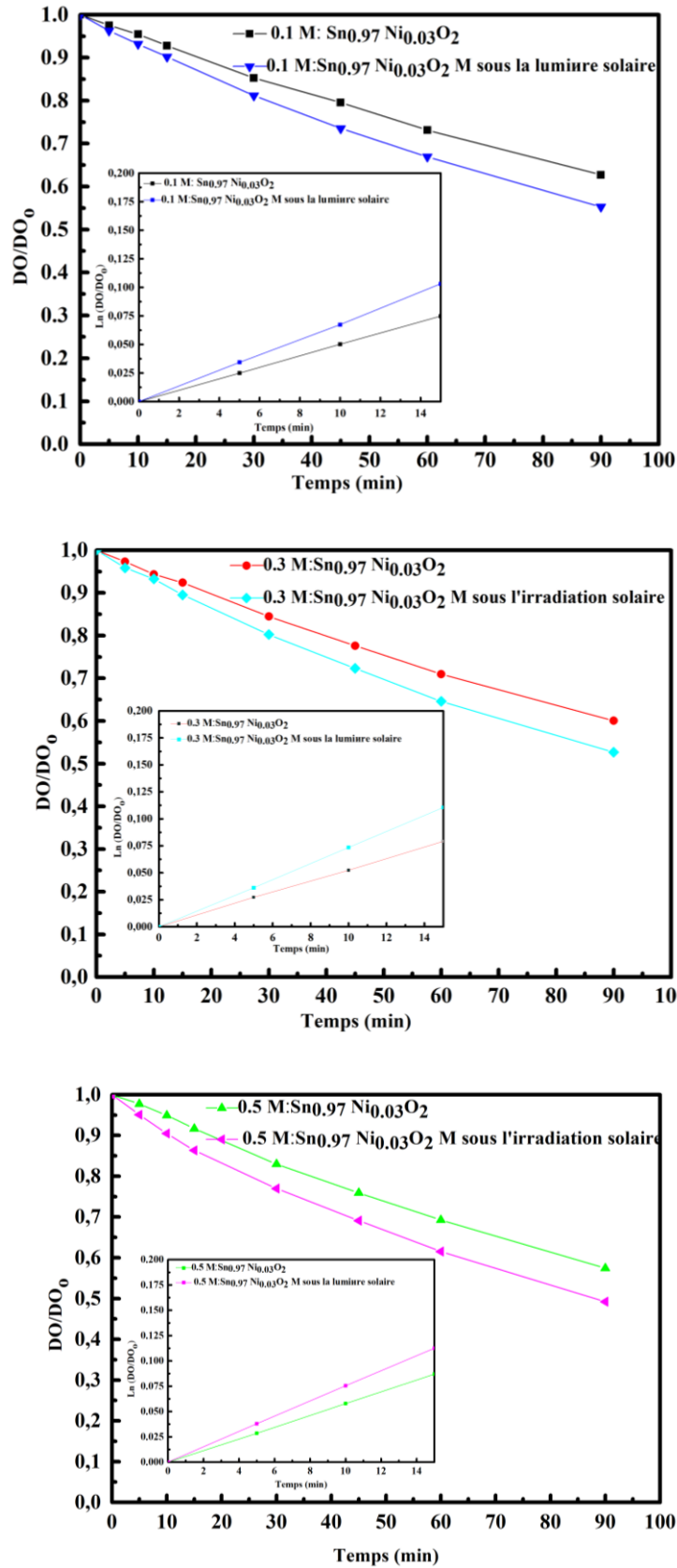


Figure III. 46: Dégradation photocatalytique de la RhB solution en présence des couches minces de Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ avec différents sources de lumière.

Référence chapitre III

¹ Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, 8, 569-585.

² Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, J., Kachouane, A., & Troyon, M. (2003). Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 80(2), 438-445.

³ Chopra, K. L., Major, S., & Pandya, D. K. (1983). Transparent conductors—a status review. *Thin solid films*, 102(1), 1-46.

⁴ Roy, S., & Basu, S. (2002). Improved zinc oxide film for gas sensor applications. *Bulletin of Materials Science*, 25, 513-515.

⁵ Hafdallah, A., & Attaf, N. (2007). Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique.

⁶ Daneshvar, N., Aber, S., & Hosseinzadeh, F. (2008). Study of CI acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global NEST Journal*, 10(1), 16-23.

⁷ Parimala, L., & Santhanalakshmi, J. (2013). CuO nanoparticles with biostabilizers for the catalytic decolorization of bromocresol green, crystal violet, methyl red dyes based on H₂O₂ in aqueous medium. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109, 393-403.

⁸ E.R. Macedo, P.S. Oliveira, H.P. (2015), Synthesis and characterization of the branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 307 108–114, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.013>.

⁹ Yu, J., Xiang, Q., & Zhou, M. (2009). Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 595-602.

¹⁰ Dagar, A., & Narula, A. K. (2016). Effect of ternary PEDOT/ZnO/Flyash-cenosphere photocatalyst on photo-degradation of methyl orange under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 12777-12785.

¹¹ Shinde, S. S., Korade, A. P., Bhosale, C. H., & Rajpure, K. Y. (2013). Influence of tin doping onto structural, morphological, optoelectronic and impedance properties of sprayed ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 688-693.

¹² Nakamura, R., Tanaka, T., & Nakato, Y. (2004). Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30), 10617-10620.

¹³ Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.

¹⁴ Kisch, H., & Macyk, W. (2002). Visible- light photocatalysis by modified Titania. *ChemPhysChem*, 3(5), 399-400.

¹⁵ Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., ... & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.

¹⁶ Azizi, S., Sellam, M., Mesri, N., Sehili, T., & Gherraf, N. (2024). Photocatalytic degradation of methyl green by doped zinc oxide thin layers under solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 453, 115681.

¹⁷ Qi, X., Jiang, Z., Chong, X., & Xiaoke, T. (2007). Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn {sub 1-x} Co {sub x} O under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology*, 142.

¹⁸ Wang, J., Jiang, Z., Zhang, Z., Xie, Y., Wang, X., Xing, Z., ... & Zhang, X. (2008). Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 15(5), 768-774.

¹⁹ Doğan, M., & Alkan, M. (2003). Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517-528.

²⁰ Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay science*, 20(6), 295-300.

²¹ Daneshvar, N., Aber, S., & Hosseinzadeh, F. (2008). Study of CI acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global NEST Journal*, 10(1), 16-23.

²² Hashimoto, K., Kawai, T., & Sakata, T. (1984). Photocatalytic reactions of hydrocarbons and fossil fuels with water. Hydrogen production and oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(18), 4083-4088.

-
- ²³ Klöpffer, W., Kaufmann, G., & Frank, R. (1985). Phototransformation of air pollutants: rapid test for the determination of kOH. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 40(7), 686-692.
- ²⁴ Gupta, P., & Joshi, B. C. (2023). Effect of Ni incorporation on structural, optical, morphological properties of ZnO thin films deposited by laser ablation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(20), 1559.
- ²⁵ Gurugubelli, T. R., Ravikumar, R. V. S. S. N., & Koutavarapu, R. (2022). Structural, optical, and luminescence properties of Ni²⁺-doped ZnO–CdS nanocomposite: Synthesis and investigations for green light emission. *Chemical Papers*, 76(1), 557-566.
- ²⁶ Raju, P., Jesuraj, J. P., & Muthukumaran, S. (2021). Influence of Ni²⁺ ions on the structural, morphological, photoluminescence, photo-catalytic and anti-bacterial studies of Cd_{0.9}Zn_{0.1}S nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(11), 14310-14327.
- ²⁷ Massoudi, J., Smari, M., Nouri, K., Dhahri, E., Khirouni, K., Bertaina, S., & Bessais, L. (2020). Magnetic and spectroscopic properties of Ni–Zn–Al ferrite spinel: from the nanoscale to microscale. *RSC advances*, 10(57), 34556-34580.
- ²⁸ Shahzad, S., Javed, S., & Usman, M. (2021). A review on synthesis and optoelectronic applications of nanostructured ZnO. *Frontiers in Materials*, 8, 613825.
- ²⁹ Aslan, F., Arslan, F., Tumbul, A., & Goktas, A. (2022). Synthesis and characterization of solution processed p-SnS and n-SnS₂ thin films: Effect of starting chemicals. *Optical Materials*, 127, 112270.
- ³⁰ Sellam, M., Azizi, S., Bouras, D., Fellah, M., Obrosof, A., & El-Hiti, G. A. (2024). Degradation of rhodamine B dye under visible and solar light on zinc oxide and nickel-doped zinc oxide thin films. *Optical Materials*, 151, 115316.
- ³¹ Soltabayev, B., Er, İ. K., Yıldırım, M. A., Ateş, A., & Acar, S. (2021). The Dependence of The Nickel Concentration of ZnO Thin Films for Gas Sensors Applications. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 8(1), 157-165.
- ³² Gülsen, Ş., Abdullah, G., (2023) Film Hazırlama Yönteminin ZrO₂ Nano Kristallerinin Yapısal ve Optik Özelliklerine Etkisi: 3 rd International Conference on Innovative Academic Studies September 26-28, Konya, Turkey.

-
- ³³ Berra, S., Mahroug, A., Hamrit, S., Azmin, M. A., Zoukel, A., Berri, S., & Selmi, N. (2022). Experimental and DFT study of structural and optical properties of Ni-doped ZnO nanofiber thin films for optoelectronic applications. *Optical Materials*, 134, 113188.
- ³⁴ Aba, Z., Goktas, A., & Kilic, A. (2024). Characterization of Zn_{1-x}LaxS thin films; compositional, surface, optical, and photoluminescence properties for possible optoelectronic and photocatalytic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 109(1), 260-271.
- ³⁵ Goktas, S., Tumbul, A., & Goktas, A. (2023). Growth Technique–Induced Highly C-Axis-Oriented ZnO: Mn, ZnO: Fe and ZnO: Co Thin Films: A Comparison of Nanostructure, Surface Morphology, Optical Band Gap, and Room Temperature Ferromagnetism. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 36(10), 1875-1892.
- ³⁶ Bolino, M., Richard, D., & Tejerina, M. R. (2023). Nickel-doped zinc oxide thin films made by spray pyrolysis: experimental characterization and theoretical analyses. *Cerâmica*, 69, 107-114.
- ³⁷ Ilkhani, M., & Dejam, L. (2021). Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(3), 3460-3474.
- ³⁸ Elhamdi, I., Souissi, H., Taktak, O., Elghoul, J., Kammoun, S., Dhahri, E., & Costa, B. F. (2022). Experimental and modeling study of ZnO: Ni nanoparticles for near-infrared light emitting diodes. *RSC advances*, 12(21), 13074-13086.
- ³⁹ Zaman, Y., Ishaque, M. Z., Waris, K., Shahzad, M., Siddique, A. B., Arshad, M. I., ... & Mustaqeem, M. (2023). Modified physical properties of Ni doped ZnONPs as potential photocatalyst and antibacterial agents. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(11), 105230.
- ⁴⁰ Vijayaprasath, G., Murugan, R., Asaithambi, S., Babu, G. A., Sakthivel, P., Mahalingam, T., ... & Ravi, G. (2016). Structural characterization and magnetic properties of Co co-doped Ni/ZnO nanoparticles. *Applied Physics A*, 122, 1-11.
- ⁴¹ Abdallah, B., Kakhia, M., & Obaide, A. (2021). Morphological and structural studies of ZnO nanotube films using thermal evaporation technique. *Plasmonics*, 16(5), 1549-1556.
- ⁴² Yang, L. (2012, September). Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Université du Littoral Côte d'Opale.

-
- ⁴³ Rajeh, S., Souissi, R., Ihzaz, N., Mhamdi, A., Bouguila, N., Labidi, A., ... & Guermazi, S. (2022). Physical investigations on Ni doping ZnO thin films along with ethanol response. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(22), 17513-17521.
- ⁴⁴ Ayachi, M., Ayad, F., Djelloul, A., Benharrat, L., & Anas, S. (2021). Synthesis and characterization of Ni-doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating method. *Semiconductors*, 55(5), 482-490.
- ⁴⁵ İskenderoğlu, D., & Güney, H. (2017). Synthesis and characterization of ZnO: Ni thin films grown by spray-deposition. *Ceramics International*, 43(18), 16593-16599.
- ⁴⁶ Kumar, M. V., Raja, T. G., Selvakumar, N., & Jeyasubramanian, K. (2016). Synthesis and characterization of NiO-ZnO nanocomposite by a cost efficient self-combustion technique. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 79(1), 13-18.
- ⁴⁷ Lagashetty, A., Havanoor, V., Basavaraja, S., Balaji, S. D., & Venkataraman, A. (2007). Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(6), 484.
- ⁴⁸ Hanif, S., Iqbal, N., Noor, T., Zaman, N., & Vignarooban, K. (2021). Electrocatalytic study of NiO-MOF with activated carbon composites for methanol oxidation reaction. *Scientific Reports*, 11(1), 17192.
- ⁴⁹ Rahdar, A., Aliahmad, M., & Azizi, Y. (2015). NiO nanoparticles: synthesis and characterization.
- ⁵⁰ Chala, S., Bdirina, M., Elbar, M., Naoui, Y., Benbouzid, Y., Taouririt, T. E., ... & Rahmane, S. (2022). Dependence of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Spin-Coating Technique on Solution Molarity. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 23(5), 544-551.
- ⁵¹ Al Ghamdi, S. D., Alzahrani, A. O. M., Aida, M. S., & Abdel-wahab, M. S. (2022). Influence of substrate temperature and solution molarity on CuO thin films' properties prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(18), 14702-14710.
- ⁵² Amakali, T., Daniel, L. S., Uahengo, V., Dzade, N. Y., & De Leeuw, N. H. (2020). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol-gel methods. *Crystals*, 10(2), 132.

⁵³ Abdallah, B., Zidan, M. D., & Allahham, A. (2021). Syntheses, structural and nonlinear optical characteristics of ZnO films using Z-scan technique. *Silicon*, 13, 4139-4146.

⁵⁴ Rahman, M. R., Uddin, M. N., Ashrafy, T., Washif, M., Uddin, M. R., Hoq, M., & Jalal, A. H. (2022). Tuning of optical band gap: Genesis of thickness regulated Al doped ZnO nano-crystalline thin films formulated by Sol–Gel spin coating approach. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 23(3), 205-218.

⁵⁵ Tran, H. D., Nguyen, D. Q., Do, P. T., & Tran, U. N. (2023). Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC advances*, 13(25), 16915-16925.

⁵⁶ Zhu, B., Li, X., Wang, Y., Liu, N., Tian, Y., & Yang, J. (2021). Visible-light-driven photocatalytic degradation of RhB by carbon-quantum-dot-modified gC₃N₄ on carbon cloth. *CrystEngComm*, 23(27), 4782-4790.

⁵⁷ Shah, A. A., Bhatti, M. A., Chandio, A. D., Almani, K. F., Abbasi, M. A., Bhatti, A. L., ... & Ibupoto, Z. H. (2021). Tin as an effective doping agent into ZnO for the improved photodegradation of rhodamine B. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 21(4), 2529-2537.

⁵⁸ Zhu, X., Pei, L., Zhu, R., Jiao, Y., Tang, R., & Feng, W. (2018). Preparation and characterization of Sn/La co-doped TiO₂ nanomaterials and their phase transformation and photocatalytic activity. *Scientific reports*, 8(1), 12387.

⁵⁹ Kazeminezhad, I., & Sadollahkhani, A. (2016). Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 4206-4215.

⁶⁰ Długosz, O., & Banach, M. (2021). Continuous synthesis of photocatalytic nanoparticles of pure ZnO and ZnO modified with metal nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 1-17.

⁶¹ Mohd Adnan, M. A., Julkapli, N. M., & Abd Hamid, S. B. (2016). Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 36(2), 77-104.

⁶² Periyannan, S., Manceri, L., Nguyen, N. D., Klein, A., Jaegermann, W., Colson, P., ... & Cloots, R. (2019). Influence of ZnO surface modification on the photocatalytic performance of ZnO/NiO thin films. *Catalysis Letters*, 149, 1813-1824.

⁶³ Zheng, A. L. T., Abdullah, C. A. C., Chung, E. L. T., & Andou, Y. (2023). Recent progress in visible light-doped ZnO photocatalyst for pollution control. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(5), 5753-5772.

⁷³ Sellam, M., Rasheed, M., Azizii, S., & Saidani, T. (2024). Improving photocatalytic performance: Creation and assessment of nanostructured SnO₂ thin films, pure and with nickel doping, using spray pyrolysis. *Ceramics International*, 50(12), 20917-20935.

⁶⁵ Kadri, E., Dhahri, K., Barillé, R., & Rasheed, M. (2021). Novel method for the determination of the optical conductivity and dielectric constant of SiGe thin films using Kato-Adachi dispersion model. *Phase Transitions*, 94(2), 65-76.

⁶⁶ Kadri, E., Messaoudi, O., Krichen, M., Dhahri, K., Rasheed, M., Dhahri, E., ... & Barillé, R. (2017). Optical and electrical properties of SiGe/Si solar cell heterostructures: Ellipsometric study. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 779-783.

⁶⁷ Gharbi, S., Dhahri, R., Rasheed, M., Dhahri, E., Barille, R., Rguiti, M., ... & Berber, M. R. (2021). Effect of Bi substitution on nanostructural, morphologic, and electrical behavior of nanocrystalline La_{1-x}BixNiO₃ (x= 0 and x= 0.2) for the electrical devices. *Materials Science and Engineering: B*, 270, 115191.

⁶⁸ Huang, F., Chen, L., Wang, H., & Yan, Z. (2010). Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 250-256.

⁶⁹ M. Rasheed, R. Barillé, Comparison the optical properties for Bi₂O₃ and NiO ultrathin films deposited on different substrates by DC sputtering technique for transparent electronics, *J. Alloys Compd.* 728 (Dec. 2017) 1186–1198,

⁷⁰ Enneffati, M., Rasheed, M., Louati, B., Guidara, K., & Barillé, R. (2019). Morphology, UV–visible and ellipsometric studies of sodium lithium orthovanadate. *Optical and Quantum Electronics*, 51, 1-19. ..

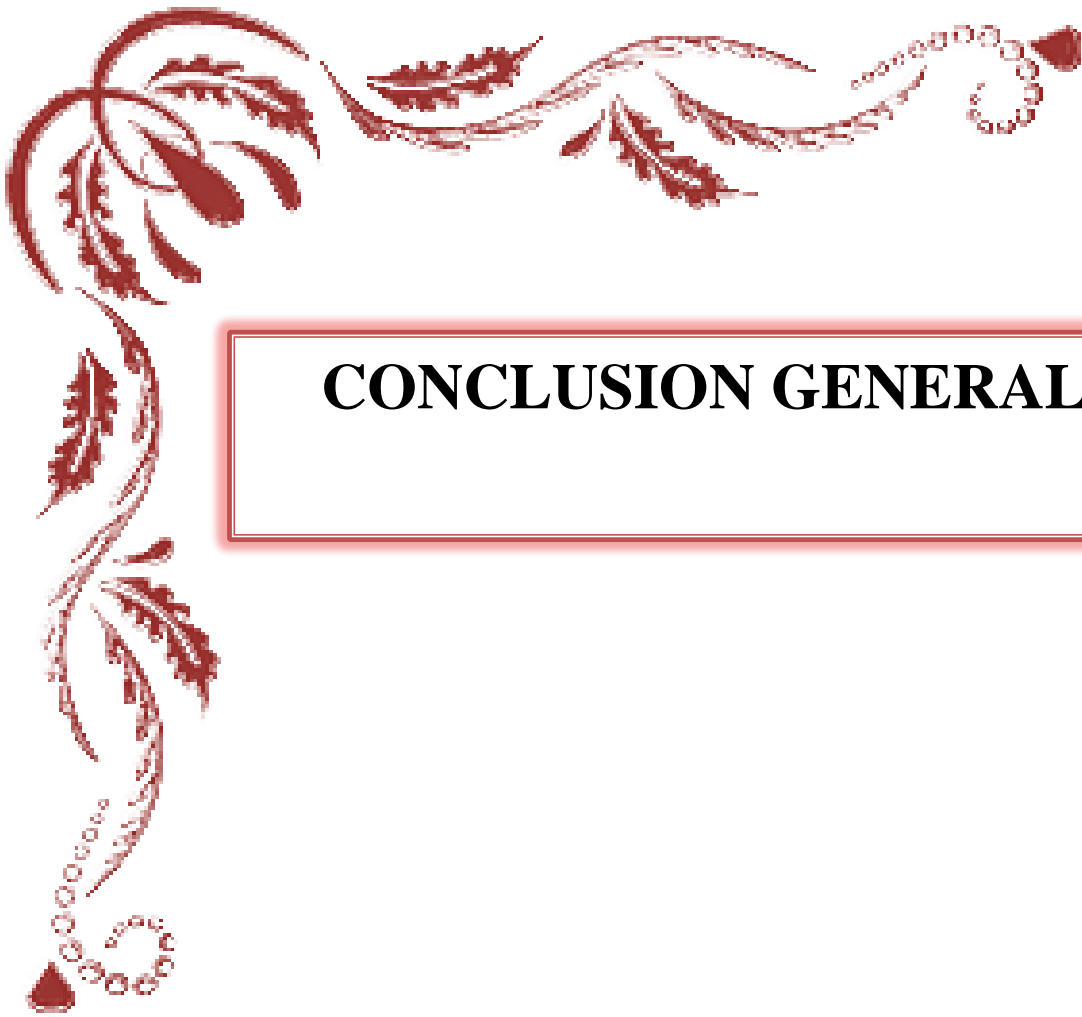
⁷¹ Shanker, G., Prathap, P., Srivatsa, K. M. K., & Singh, P. (2019). Effect of balanced and unbalanced magnetron sputtering processes on the properties of SnO₂ thin films. *Current Applied Physics*, 19(6), 697-703.

⁷² Mwafy, E. A., & Mostafa, A. M. (2020). Efficient removal of Cu (II) by SnO₂/MWCNTs nanocomposite by pulsed laser ablation method. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 24, 100591. (2020) 100591.

⁷³ González Cuadra, J., Sousa, A. C. E. M. G. D., Oliveira, C., Lahlahi Attalhaoui, A Porcar García, S., Fraga Chiva, D., ... & Carda Castelló, J. B. (2023). Functional properties of transparent ZnO thin films synthesized by using spray pyrolysis for environmental and biomedical applications.

⁷⁴ Zheng, A. L. T., Abdullah, C. A. C., Chung, E. L. T., & Andou, Y. (2023). Recent progress in visible light-doped ZnO photocatalyst for pollution control. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(5), 5753-5772.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Lors des travaux de recherches effectués tout au long de cette thèse, la dégradation photocatalytique des deux colorants ; le Vert de Méthyl (VM) et la Rhodamine B (RhB), choisis comme polluants modèles, en solution aqueuse a été effectués par différents photocatalyseurs ; ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂, ou les radicaux hydroxyle, espèces très oxydantes, sont majoritairement formés. La disparition des deux colorants VM et RhB dépend fortement des conditions opératoires.

Les photocatalyseurs sont des couches minces, ont été élaborés par la méthode *Spray Pyrolyse* sur des supports en verre. Le dopage a été effectué dans le but d'élargir le spectre d'absorption des photocatalyseurs pour une bonne exploitation du spectre lumineux.

L'examen des modèles DRX pour l'analyse structurale a démontré que les échantillons des couches minces ; ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O cristallisent à des structures hexagonale (wurtzite), cependant le SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂, correspond à des structures tétragonale et cubique respectivement

L'étude optique des couches minces, ainsi que le suivi des cinétiques de la dégradation photocatalytique ont été réalisés par spectroscopie UV-visible.

Le dopage des couches minces d'oxyde de zinc ou oxyde d'étain par des molécule de fer ou de nickel permet de diminuer l'énergie de la bande gap, conduisant à l'accélération des cinétiques de la photocatalyse des colorants étudiés.

L'acidification du milieu réactionnelle ralentit les cinétiques de dégradation photocatalytique du VM en présence des couches minces de ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, alors que son alcalinisation les accélèrent, en revanche les cinétiques de dégradation photocatalytique de la RhB en présence des couches minces ZnO, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂ s'améliorent avec l'acidification du milieu réactionnelle. Les cinétiques de la dégradation photocatalytique du VM et du RhB s'améliorent avec l'augmentation de la concentration de la solution précurseur (acétate de zinc et chlorure d'étain). L'utilisation d'un piège à radicaux hydroxyl tel que l'isopropanol, montre que les radicaux hydroxyle sont les premiers responsables du mécanisme photocatalytique des deux colorants, quel que soit le photocatalyseur impliqué.

CONCLUSION GENERALE

Les essais photocatalytique sous irradiation solaire gratuite et renouvelable affirment que les taux de la dégradation des deux colorants sont plus élevés que ceux e la lumière artificielle couteuse.



RESUME

Résumé

Le but de notre travail est l'élaboration des photocatalyseurs (semi-conducteurs) à base de Zinc (Zn) et d'étain (Sn) fixés sur des supports en verre dans un premier lieu. Dans le second lieu ; examiner la capacité photocatalytique des photocatalyseurs élaborés (ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂) sur des polluants organiques récalcitrants. Les polluants modèles de notre choix, étaient : le Vert de Méthyle (VM) et la Rhodamine B (RhB). Les propriétés optiques du semi-conducteur (transmittance, énergie de bande *Gap*) et le suivi des cinétiques de la dégradation photocatalytique ont été réalisés par spectroscopie UV-visible. La caractérisation structurale des couches déposées a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), Analyse aux rayons X a dispersion d'énergie (EDX) et par spectrométrie infrarouge. Les cinétiques de la dégradation photocatalytique sont du premier ordre. Elles sont fortement influencées par le pH du milieu réactionnel. Le dopage ZnO et du SnO₂ par le nickel (3 %) et du ZnO par le fer (5 %) améliore la dégradation photocatalytique des polluants choisis. La voie la plus importante du mécanisme photocatalytique passe par les radicaux hydroxyle et la lumière solaire gratuite et renouvelable peut remplacer la lumière artificielle coûteuse émise par les lampes.

Mots clés : Photocatalyse, Couche mince, Dopage, Dioxyde d'étain, Oxyde de zinc, Rhodamine B, Vert de Méthyle, Irradiation solaire.

ملخص

الهدف من عملنا هو تطوير المحفزات الضوئية (أشباه الموصلات) القائمة على الزنك (Zn) والقصدير (Sn) المثبتة على دعائم زجاجية. في المرحلة الأولى، نقوم بفحص القدرة التحفيزية الضوئية للمحفزات المُصنَّعة (ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, SnO₂ et Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂) على الملوثات العضوية المقاومة. كانت الملوثات النموذجية التي اخترناها هي: الأخضر الميثيلي (VM) والرودامين ب (RhB). تم تحليل الخصائص البصرية لأشباه الموصلات (النفذية، طاقة فجوة النطاق) وتم متابعة حركيات التحلل الضوئي باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. وتم إجراء التحليل الهيكلي للطبقات المودعة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)، والمجهر الإلكتروني الناقل (TEM)، والمجهر الإلكتروني الناقل (TEM) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء. حركيات التحلل الضوئي تتبع ترتيباً من الدرجة الأولى وتؤثر بشكل كبير على pH الوسط التفاعلي. إن تنقية ZnO و SnO₂ بالنيكل (3%) و ZnO بالحديد (5%) تحسن من التحلل الضوئي للملوثات المختارة. الطريق الأكثر أهمية في الآلية الضوئية تمر عبر الجذور الهيدروكسيلية، ويمكن للضوء الشمسي المجاني والمتجدد أن يحل محل الضوء الصناعي المكلف المنبعث من المصابيح.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، طبقة رقيقة، تنقية، ثنائي أكسيد القصدير، أكسيد الزنك، الرودامين B، الأخضر الميثيلي، الإشعاع الشمسي.

Summary

The aim of our work is to develop photocatalysts (semiconductors) based on Zinc (Zn) and Tin (Sn) supported on glass substrates. Secondly, we examine the photocatalytic capacity of the developed photocatalysts (ZnO, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O, Zn_{0.97}Ni_{0.03}O, SnO₂, and Sn_{0.97}Ni_{0.03}O₂) on recalcitrant organic pollutants. The model pollutants chosen were Methyl Green (MG) and Rhodamine B (RhB). The optical properties of the semiconductor (transmittance, band gap energy) and the monitoring of the photocatalytic degradation kinetics were carried out using UV-visible spectroscopy. The structural characterization of the deposited layers was performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), and infrared spectroscopy. The kinetics of photocatalytic degradation are of the first order and are strongly influenced by the pH of the reaction medium. Doping ZnO and SnO₂ with nickel (3%) and ZnO with iron (5%) improves the photocatalytic degradation of the chosen pollutants. The most significant pathway of the photocatalytic mechanism involves hydroxyl radicals, and free and renewable solar light can replace the costly artificial light emitted by lamps.

Keywords: Photocatalysis, Thin film, Doping, Tin dioxide, Zinc oxide, Rhodamine B, Methyl Green, Solar irradiation.