



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre : M2/GPE/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode de précipitation.
Application à la dégradation d'un polluant organique par voie
photocatalytique en milieux aqueux**

Présenté par

1- Soumia Abir AMIAR

2- Sara BELAMEIRI

Soutenu le 12/07/2021 devant le jury composé de :

Président :	A. ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	N. DOUARA	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	M. SAIDJ	MCB	Université de Mostaganem
Invitée :	S. ATTOUTI	MCA	Université de Mostaganem
Encadreur :	M. GHELAMALLAH	Professeur	Université de Mostaganem

Année universitaire 2021 / 2021

Résumé

La décoloration du polluant vert acide25 (AG25) en milieu aqueux est étudiée en présence du semiconducteur ZnO (sous deux formes : commercialisé et synthétisé par précipitation) qui a été choisi pour ses propriétés cristallographiques, électro-optiques et de luminescence. Le procédé photocatalytique hétérogène nous a permis d'obtenir une dégradation maximale de l'AG25 sous les rayons UV provenant du soleil. En variant les différents facteurs influençant la dégradation photocatalytique, on a trouvé des résultats meilleurs dans le cas du ZnO commercialisé. La modélisation de ce processus par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, montre bien qu'il s'agit d'une cinétique de pseudo-premier ordre.

Mots-Clés : Dégradation photocatalytique - Colorant AG25 - Semiconducteur ZnO - Synthèse par précipitation - Modélisation.

ملخص

تمت دراسة تلون الملوث الأخضر الحمضي 25 (AG25) في وسط مائي في وجود أشباه الموصلات ZnO (في شكلين: يتم تسويقها وتوليفها عن طريق الترسيب) الذي تم اختياره لخصائصه البلورية والكهربائية الضوئية والتألق. سمحت لنا عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة بتحقيق أقصى تدهور لـ AG25 تحت الأشعة فوق البنفسجية من الشمس. من خلال تغيير العوامل المختلفة التي تؤثر على التحلل الضوئي، تم العثور على نتائج أفضل في حالة ZnO التجاري. إن نمذجة هذه العملية من خلال نموذج Langmuir-Hinshelwood يُظهر بوضوح أنها حركية من الدرجة الأولى الزائفة.

الكلمات المفتاحية: التحلل التحفيزي الضوئي - صبغة AG25 - أشباه الموصلات ZnO - التوليف بالترسيب - النمذجة.

Abstract

The discoloration of the acid green pollutant25 (AG25) in an aqueous medium is studied in the presence of the ZnO semiconductor (in two forms: marketed and synthesized by precipitation) which was chosen for its crystallographic, electro-optical and luminescence properties. The heterogeneous photocatalytic process allowed us to achieve maximum degradation of AG25 under UV rays from the sun. By varying the various factors influencing the photocatalytic degradation, better results have been found in the case of commercialized ZnO. Modeling this process by the Langmuir-Hinshelwood model clearly shows that it is pseudo-first order kinetics.

Keywords: Photocatalytic degradation - AG25 dye - ZnO semiconductor - Synthesis by precipitation - Modeling.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par Madame le Professeur **F. ABDELMALEK**, à qui nous exprimons nos profonds respects et nous la remercions pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à notre encadreur Monsieur **M. GHELAMALLAH**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui nous a guidé avec ses précieux conseils et suggestions, ainsi qu'à la confiance qu'il nous a témoigné pour hisser notre valeureux projet de fin d'études à bon terme.

Nous sommes très reconnaissantes envers Monsieur **A. ADDOU**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui nous a été d'une aide vraiment précieuse et qui nous a honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Nos vifs remerciements vont également à Madame **S. ATTOUTI**, Maître de Conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de nous avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury.

Que Madame **N. DOUARRA**, Maître de Conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, trouve ici l'expression de notre profonde gratitude de nous avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury.

Nous tenons également à remercier Monsieur **M. SAIDJ**, Maître de Conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions vivement Monsieur **M.R. GHEZZAR**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour ses orientations scientifiques dans la réalisation de ce travail au sein du laboratoire STEVA, qu'il trouve ici toute notre considération.

Nous ne saurions oublier tous les membres du laboratoire STEVA pour leurs encouragements et leur soutien et nous remercions particulièrement Madame **F. DAMEN**, technicienne du laboratoire STEVA.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie ce modeste travail à mes chers parents **AMIAR** Abdallah et **BEN YUCEF** Djamila que j'aime profondément, pour leur soutien et leur sacrifice, et que dieu les garde et leur donne longue vie.*

Mes chaleureuses dédicaces aux personnes qui croient en moi et que je chéris profondément :

*A mes frères Hichem Abdelkader, Mohammed Yacine et ma belle sœur **BENAIED** Hadjer*

*A mes chères cousines : Zahira et Asma **RAHOU***

A mes chères intimes : Asma, Samira, Chaima, Imene et Kaoutar

*A mon binôme : **BELAMEIRI** Sara*

De m'avoir soutenu durant toutes mes années d'études.

A mes collègues Amina et Touatia avec qui j'ai passé des moments agréables.

A toute ma famille pour le soutien tout au long de mon parcours universitaire, que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et fuit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Dédicaces

*C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie ce modeste travail à mes chers parents **BELAMEIRI** Abdallah et **CHAA** Meriem que j'aime profondément, pour leur soutien et leur sacrifice, et que dieu les garde et leur donne longue vie.*

Mes chaleureuses dédicaces aux personnes qui croient en moi et que je chéris profondément :

A mes sœurs Amina, Salima, Marwa, Sybel, Kawter et mon frère Mhamed

*A mon fiancé et ma belle famille : **KRADCHI** Omar*

A mes copines : Lamia et Soundous

*A mon binôme : **AMIAR** Soumia Abir*

De m'avoir soutenu durant toutes mes années d'études.

A mes collègues Amina et Touatia avec qui j'ai passé des moments agréables.

A toute ma famille pour le soutien tout au long de mon parcours universitaire, que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et fuit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Liste des abréviations

AG25: vert acide 25.

POA: procédés d'oxydation avancée.

UV: ultrat-violet.

L-H: Langmuir-Hinshelwood.

Sc: semi-conducteur.

TCO: transparent conductive oxide.

ABS : absorbance.

pzc: point de charge zéro.

ZnO (S) : ZnO Synthétisé.

ZnO (C): ZnO commercialisé.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	2
Tableau I.2. Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale.	3
Tableau II.1. Caractéristiques des produits utilisés.	14
Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'AG25.	16
Tableau II.3. Caractéristique de l'oxyde de zinc.	17
Tableau III.1. Valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales du vert acide 25 (AG25).	33
Tableau III.2. Valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales du vert acide 25 (AG25).	34

Liste des figures

Figure I.1. La molécule anthraquinone (9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).	4
Figure I.2. Différents procédés d'oxydations avancées.	5
Figure I.3. Principe de la photo catalyse.	7
Figure I.4. Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et(c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse par précipitation	10
Figure I.5. Structure hexagonale de la wurtzite du ZnO.	11
Figure II.1. Montage expérimental du réacteur photocatalytique. (a) : lampe UV, (b) : stabilisateur (500W/150V).	14
Figure II.2. Centrifugeuse type Centurion Scientific LTD.	15
Figure II.3. Spectrophotomètre UV-Visible type OPTIZ 3220U.	15
Figure II.4. Four à moufle type Daihan Scientific.	15
Figure II.5. Gauche: Spectre d'absorption UV-vis ; Droite: structure du colorant	16
Figure II.6. Schéma du protocole de synthèse du ZnO par la méthode de précipitation.	17
Figure II.7. Schéma du dispositif expérimental.	18
Figure II.8. Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'AG25	20
Figure II.9. Détermination du PZC du ZnO synthétisé.	21
Figure II.10. Détermination du PZC du ZnO-commercialisé.	22
Figure III.1. Photolyse d'AG25 à pH libre.	23
Figure III.2. Temps d'équilibre pour l'adsorption de l'AG25 par ZnO commercialisé.	24
Figure III.3. Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration en présence du ZnO commercialisé ($[ZnO] = 1.5 \text{ g/L}$).	25
Figure III.4. Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration en présence du ZnO synthétisé ($[ZnO] = 1.5 \text{ g/L}$).	26
Figure III.5. Influence de la concentration du ZnO synthétisé en solution sur le taux de dégradation de l'AG25 ($[AG25] = \text{de } 75 \mu\text{mol.L}^{-1}$).	27
Figure.III.6. Influence de la concentration du ZnO commercialisé en solution sur le taux de dégradation de l'AG25 ($[AG25] = \text{de } 75 \mu\text{mol.L}^{-1}$).	28
Figure III.7. Influence du pH initiale sur le taux d'adsorption d'AG25 par ZnO commercialisé et synthétisé.	29
Figure III.8. Influence du pH initiale sur le taux de dégradation d'AG25 par ZnO commercialisé et synthétisé.	30
Figure III.9. Variation du taux de dégradation de l'AG25 par ZnO synthétisé et commercialisé exposé à la lampe UV ($[AG25] = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $[ZnO] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 4$).	31
Figure III.10. Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les différentes solutions d'AG25 avec du ZnO commercialisé.	32
Figure III.11. Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les différentes solutions d'AG25 avec du ZnO commercialisé.	33
Figure III.12. Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les différentes solutions d'AG25 avec du ZnO synthétisé.	34
Figure III.13. Vérification du modèle Langmuir-Hinshelwood pour les solutions d'AG25 avec du ZnO synthétisé.	35

SOMMAIRE

Introduction Générale 1

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I.1.	Généralités sur les colorants	2
I.1.1.	Définition	2
I.1.2.	Classification des colorants	2
I.1.3.	Toxicité des colorants	4
I.1.3.1.	Leurs impacts environnementaux	4
I.1.3.2.	Effet sur la santé humaine	4
I.2.	Les procédés de traitement des eaux polluées	5
I.2.1.1.	La photocatalyse	6
I.2.1.1.1.	Principe	6
I.2.1.1.2.	Photocatalyse en milieu hétérogène	7
I.2.1.1.3.	Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène	8
I.2.1.1.4.	Etude cinétique	8
I.2.1.1.4.1.	Modèle de Langmuir-Hinshelwood	8
I.2.1.1.4.2.	Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood	9
I.2.1.1.5.	Applications de la photocatalyse	9
I.2.1.1.6.	Avantages et inconvénients de la photocatalyse	9
I.3.	Matériaux photocatalytique	10
I.3.1.	Généralités sur l'oxyde de zinc	10
I.3.1.1.	Propriétés du ZnO	10
I.3.1.1.1.	Propriétés cristallographique	11
I.3.1.1.2.	Propriétés électro-optiques	11
I.3.1.1.3.	Propriétés de luminescence	11
I.3.1.2.	Applications de nanoparticules de ZnO	12
I.4.	Méthodes de synthèses	12
I.4.1.	Méthode de précipitation	13

Chapitre 2 : Partie Expérimentale (Matériel et Méthodes)

II.1.	Introduction	14
II.2.	Produits chimiques et matériel	14
II.3.	Polluant de l'étude	16
II.3.1.	Structure et caractéristiques physico-chimiques	16
II.4.	Le semi-conducteur oxyde de zinc (ZnO)	17
II.5.	Préparation du ZnO	17
II.6.	Dispositif et procédure expérimentale de la photodégradation	18
II.6.1.	Dispositif expérimental	18
II.6.2.	Protocole expérimental	18
II.7.	Méthode d'analyse	19
II.7.1.	Loi de Beer Lambert	19
II.8.	Photocatalyse de l'AG25 en présence de nanoparticule de zinc	19
II.8.1.	Matériel et Méthodes	19
II.9.	Courbe d'étalonnage de l'AG25	20
II.10.	Point de charge zéro (PZC)	20
II.10.1.	Protocole	21

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1.	Introduction	23
III.2.	Photolyse de l'AG25	23
III.3.	Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	24
III.4.	Cinétique de la réaction photocatalytique	24
III.4.1.	Effet de la concentration de la solution de l'AG25	25
III.4.2.	Effet de la concentration du catalyseur en solution	27
III.4.3.	Effet du pH du milieu	28
III.5.	Dégradation photocatalytique avec la lampe	31
III.6.	Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	31
III.6.1.	Interprétation des résultats	35

Conclusion Générale **36**

Références bibliographiques **37**

Introduction Générale

Au cours du temps, des milliers de tonnes de produits chimiques sont utilisés dans le monde, dû à l'accroissement des activités agro-industrielles. Ces produits génèrent des rejets qui peuvent perturber l'équilibre naturel et constituent un vecteur de contamination des sols et des eaux.

La contamination des ressources en eau, est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Les colorants parmi les polluants les plus dangereux, sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les produits alimentaires, cosmétiques ainsi que les industries textiles. Ils sont peu biodégradables et rendent les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui nécessite un traitement spécifique.

De nombreuses techniques physiques, chimiques et biologiques sont utilisées pour l'élimination des colorants tels que la coagulation, la floculation, la filtration, l'osmose inverse et l'adsorption. Ces techniques onéreuses n'éliminent pas définitivement ces composés.

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) constituent l'une des voies efficaces permettant la destruction totale des polluants organiques. La photocatalyse fait partie de ces procédés et apparait comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques. Ce procédé utilise des matériaux semi-conducteurs comme catalyseurs qui sont activés sous action des rayonnements UV.

Notre travail porte sur la dégradation d'un colorant anthraquinoniques (AG25) en solution aqueuse, en présence du semi-conducteur l'oxyde de zinc (ZnO), sous radiation UV-visible. Notre objectif est de faire une étude comparative du comportement du ZnO sous la forme commercialisée et celle synthétisée au laboratoire, dans le processus de dégradation de l'AG25.

Le manuscrit se présente en trois chapitres :

- Le premier aborde d'une façon générale les colorants, les procédés de traitement des eaux polluées ainsi que les matériaux photocatalytiques et leurs méthodes de synthèses.
- Le second a pour objet de décrire les produits chimiques et le matériel utilisés aussi la présentation des protocoles expérimentaux suivis.
- Le troisième porte sur l'étude expérimentale de la dégradation photocatalytique du vert acide 25 (AG25) en présence du ZnO., en portant un intérêt particulier aux différents paramètres influençant le procédé.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui constitue une synthèse des résultats obtenus dans notre étude.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont présents partout autour de nous et sont appliqués dans plusieurs domaines comme la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. [1].

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement chargés en colorants (qui sont toxiques même à des faibles concentrations) [2], et dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [3].

I.1.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: appelés auxochromes [4].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le domaine du visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou 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 le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [5].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [2].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

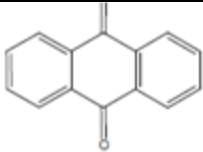
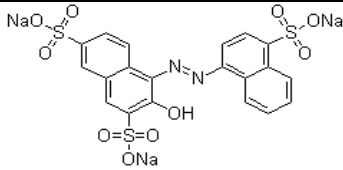
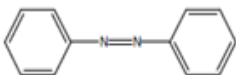
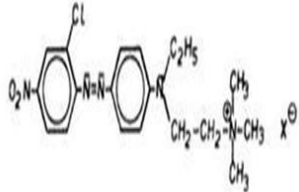
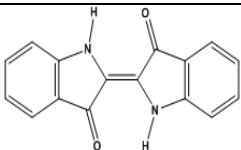
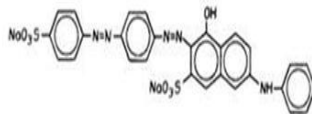
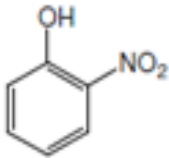
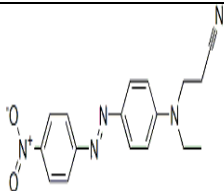
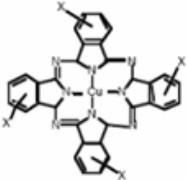
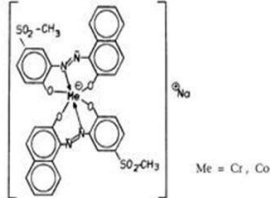
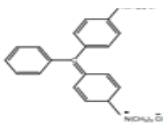
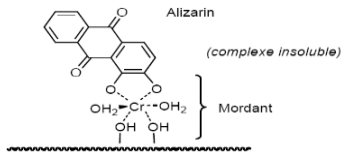
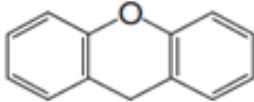
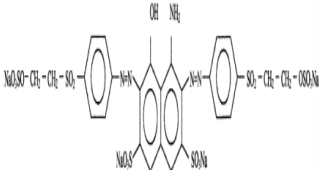
Avant de citer les méthodes de traitement des effluents textiles on va tout d'abord rappeler les grandes familles chimiques des colorants qui constituent la majeure partie du marché des colorants textiles.

I.1.2. Classification des colorants

La classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles est basée sur la nature de leur groupe chromophore (classification chimique) et sur les méthodes

d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (classification tinctoriale) [6]. Ces deux classes sont représentées sans le tableau I.2.

Tableau I.2. Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale.

Classification chimique		Classification tinctoriale	
Type de colorant	Structure	Type de colorant	Structure
Anthraquinoniques		Acides	
Azoïques		Basiques	
Indigoïdes		Directs	
Nitrés et nitrosés		Dispersés	
Phtalocyanines		Métallifères	
Triphénylméthanes		Mordant	
Xanthène		Réactifs	

Dans le chapitre suivant, on évoquera le vert acide 25 (AG25), faisant partie de la famille des anthraquinoniques et sur laquelle notre travail est basé.

Cette famille de formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (figure I.1) [7].

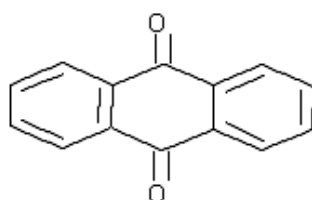


Figure I.1. La molécule anthraquinone (9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène) [6].

I.1.3. Toxicité des colorants

I.1.3.1. Leurs impacts environnementaux

Une grande partie de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [8]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source considérable de pollution, et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique, et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.1.3.2. Effet sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche faisant l'objet des effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [9-11]. En effet, il a été montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau [12]. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération, des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques [13].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [14].

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux.

I.2. Les procédés de traitement des eaux polluées

On y trouve des procédés physiques, chimiques et biologiques. Les traitements physiques (dégrillage, tamisage, décantation, filtration, flottation) peuvent être efficaces mais sans élimination du polluant. Le traitement physico-chimique de l'eau représente une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique. On distingue dans cette catégorie, les procédés comme la coagulation-floculation, l'adsorption, l'oxydation et l'électrolyse [15].

Le réactif le plus souvent énuméré pour ce type de traitement est le H_2O_2 qui est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie pour des faibles concentrations en colorants [16].

Dans le traitement microbiologique, l'utilisation des microorganismes pour la biodégradation des colorants synthétiques représente une méthode simple et intéressante. Cependant, la majorité des colorants sont bien entendu résistants à cette attaque microbienne, de plus la toxicité des colorants inhibe la croissance des bactéries, ce qui rend le traitement d'effluents contenant des colorants en station d'épuration difficile, voire impossible.

I.2.1. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Ces procédés sont de plus en plus envisagés dans le domaine de l'industrie pour le traitement de l'eau. Les POAs les plus développés en vue d'éliminer les polluants biorécalcitrants dans l'eau sont le Fenton, photo-Fenton, l'ozonation, la radiolyse, la sonolyse et la photocatalyse. Le principe des POAs est basé sur la production in situ d'espèces radicalaires extrêmement oxydantes telles que les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$, responsables de la dégradation voire de la minéralisation des polluants biorécalcitrants, d'où la production de CO_2 , de H_2O et de minéraux à partir des constituants présents dans le polluant [17].

Les radicaux hydroxyles, caractérisés par leur durée de vie relativement courte (10^{-9} s) et par leur non-sélectivité [18], sont des atouts importants dans la dépollution de l'eau.

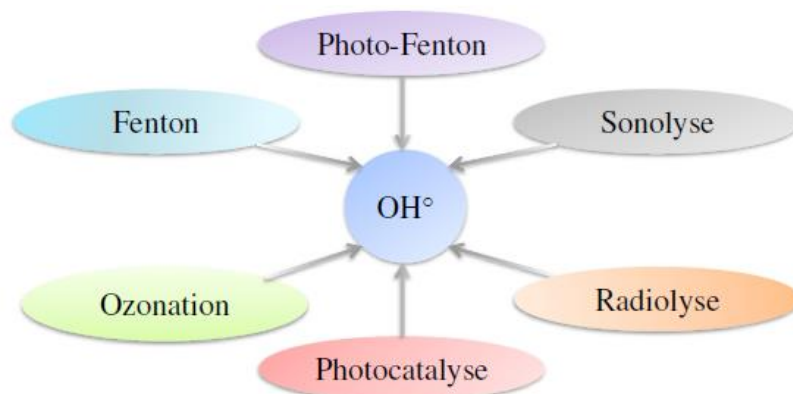


Figure I.2. Différents procédés d'oxydations avancées [18].

I.2.1.1. La photocatalyse

La photocatalyse faisant partie des procédés d'oxydation avancée, est un procédé très efficace pour l'élimination des composés organiques, y compris les phénols et les colorants.

Le traitement photocatalytique utilisant le rayonnement solaire est présenté comme étant une technologie de choix car c'est un procédé simple et économique utilisant une énergie renouvelable [19]. Ces diverses caractéristiques ont suscité un grand intérêt des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce processus.

La photocatalyse a d'abord été développée pour le traitement de l'eau où de nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différents tels que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides et les colorants [20].

I.2.1.1.1. Principe

La photocatalyse peut être réalisée à pression et température ambiantes sans ajout d'oxydants chimiques. Elle constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau.

Le principe de la photo-dégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies. L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée fait passer les molécules à un état excité et cet excès d'énergie peut-être dissipé par des modifications chimiques : modification directe et formation d'un nouveau constituant stable et/ou production d'un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne [20]. L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation [21].

En termes d'ingénierie, la photocatalyse hétérogène consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur, l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un rayonnement d'ultra-violet produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe U.V d'une gamme de longueur d'onde de contenu énergétique suffisant pour irradier le semi-conducteur (le catalyseur) et assurer donc via ce dernier la production de radicaux libres $\bullet\text{OH}$ au pouvoir fortement oxydant [21].

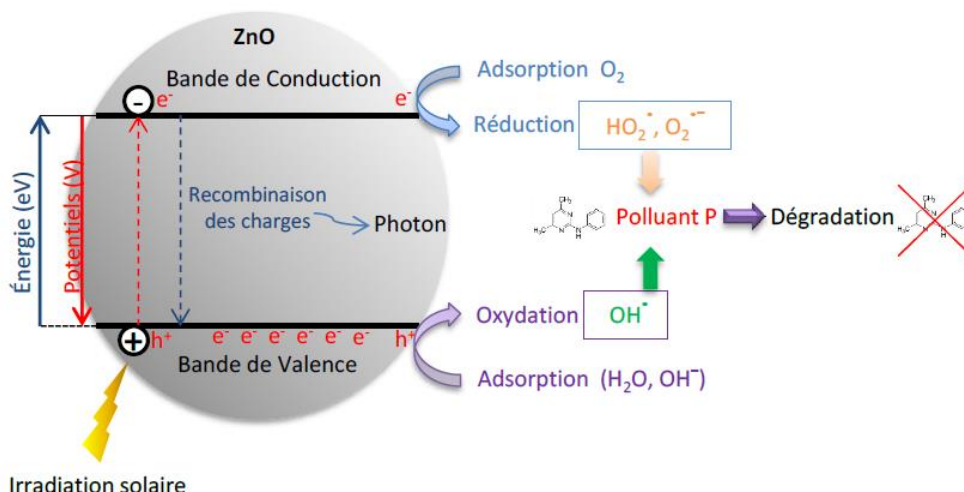


Figure I.3. Principe de la photo catalyse.

Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont responsables de l'oxydation des composés organiques [22]. En outre, le radical $\bullet\text{OH}$ est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. L'utilisation des groupements $\bullet\text{OH}$ dans des techniques industrielles, nécessite des méthodes pour la production efficace de ces radicaux en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés.

I.2.1.1.2. Photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène traduit les photoréactions se produisant à la surface d'un catalyseur. Dans le cas d'une photoréaction catalysée le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée. Par contre si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans les deux cas on utilise un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [23].

La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e^-/h^+ [24].

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes :

- ✓ Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur,
- ✓ Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur,
- ✓ Réaction photocatalytique en phase adsorbée,
- ✓ Désorption du ou des produits,
- ✓ L'évacuation des produits.

I.2.1.1.3. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution aqueuse, la concentration initiale en polluant, l'intensité de la lumière, la concentration en catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution. Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites) [25].

I.2.1.1.4. Etude cinétique

I.2.1.1.4.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le modèle le plus employé pour décrire les réactions photocatalytiques [26]. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir ;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique ;
- les transformations chimiques n'impliquent que des espèces adsorbées et des sites libres.

Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations, qui est donnée par l'équation :

$$(r) = \frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{k K C}{1 + K C} = \frac{k_{app} C}{1 + K C} \quad I.1$$

Où

$$\theta = \frac{K C}{1 + K C} \quad I.2$$

θ étant le taux de recouvrement de la surface.

r : vitesse de dégradation du polluant ($M \cdot \min^{-1}$) ;

k : constante de vitesse de réaction (M / \min) ;

K : constante d'équilibre d'adsorption du réactant ($mg \cdot L^{-1}$) ;

C : concentration du polluant (M) ;

K_{app} : constante de vitesse apparente de dégradation (\min^{-1}) ;

Deux cas de figure peuvent se présenter :

- Pour une solution diluée : $K \cdot C \ll 1$

$$(r) = -\frac{dc}{dt} = k K C = k_{app} C \quad I.3$$

Où k_{app} est la constante de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre.

L'intégrale de l'équation (I.3) donne:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad I.4$$

La constante de vitesse apparente (k_{app}) est déterminée par la pente de la courbe obtenue en représentant $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps t .

- Aux fortes concentrations, l'équation (I.1) peut être simplifiée et réduite à une cinétique d'ordre zéro, sa forme intégrale est donnée par l'équation):

$$(C_0 - C) = kt \quad I.5$$

I.2.1.1.4. 2. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Afin de déterminer les constantes cinétiques, la linéarisation de l'équation (I.1) conduit à :

$$r_0 = k_{app}C_0 = \frac{kKC}{1 + KC_0} \Rightarrow \frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{kK} + \frac{1}{k}C_0 \quad I.6$$

Pour $C=C_0$ et $r = r_0$

I.2.1.1.5. Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier dans [27] :

le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,...),

la purification de l'eau,

la potabilisation de l'eau,

la purification de l'air,

l'élimination des odeurs,

la détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel,

la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.2.1.1.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme tout procédé de traitement de la pollution, la photocatalyse possède plusieurs avantages dont on cite :

- ✓ Elle génère un grand nombre de radicaux libres hautement réactifs.
- ✓ Elle assure une minéralisation totale de la majorité des polluants avec formation de CO_2 et H_2O .
- ✓ Elle permet la transformation des polluants réfractaires en produits biodégradables.
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie comparée avec d'autres méthodes telle que l'incinération.
- ✓ Elle utilise des catalyseurs non toxiques et évite l'emploi de désinfectants à effets néfastes.

Néanmoins comme tout POA, elle présente certains inconvénients parmi lesquels on peut citer :

- Efficacité et durée de vie de la lampe limitées.
- Il est difficile parfois de garantir que la réaction photocatalytique soit complète et ne produit que de l'eau et du CO_2 . Une réaction partielle peut avoir lieu induisant l'émission de sous-produits toxiques.

I.3. Matériaux photocatalytique

Plusieurs types de semi-conducteurs ont été testés pour des réactions photocatalytiques comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 et Fe_2O_3 [28]. Le ZnO constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité durant l'oxydation photocatalytique. Il est utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [28].

I.3.1. Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau non toxique et abondant sur terre à l'état naturel, présentant des propriétés similaires au TiO_2 avec un potentiel intéressant dans le domaine du visible.

Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à 250 Mt avec une production mondiale d'environ 14 Mt/an. Ces réserves servent également à produire, à partir de divers procédés, d'autres composés à base de zinc tels que les chlorures, les sulfates, les phosphures ou les stéarates. Cependant, l'oxyde de zinc peut être synthétisé de manière industrielle



Figure I.4. Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse par précipitation.

I.3.1.1. Propriétés du ZnO

L'étude des caractéristiques de l'oxyde de zinc se base sur ses propriétés cristallographiques, optiques, électriques, magnétiques, et électromécaniques ... etc.

I.3.1.1.1. Propriétés cristallographique

À la pression 100 kPa et à la température ambiante, le ZnO se cristallise dans la structure de la wurtzite (type B4), comme le montre la **figure I.5**. Il s'agit d'un treillis hexagonal, appartenant au groupe spatial P63mc, et se caractérise par deux sous-réseaux interconnectés de Zn^{2+} et O^{2-} , de sorte que chaque ion Zn est entouré d'un tétraèdre d'ions O, et vice versa.

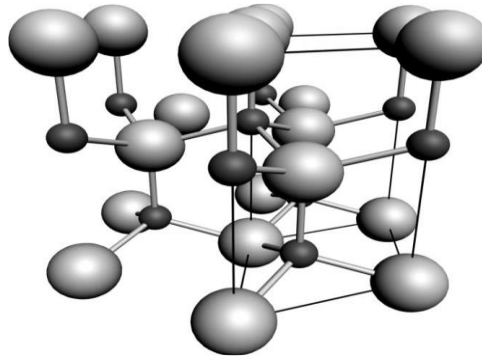


Figure I.5. Structure hexagonale de la wurtzite du ZnO.

I.3.1.1.2. Propriétés électro-optiques

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 et qui possède une bande interdite directe d'environ 3.4 eV à 300 K, qui fait partie de la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV est une autre propriété importante.

Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée.

I.3.1.1.3. Propriétés de luminescence

Les cristaux du ZnO obtenus par diverses méthodes et dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques centimètres, possèdent une conductivité de type n, c-à-d dire qu'ils contiennent des donneurs peu profonds [29]. Sous l'action d'un bombardement d'électrons, ou d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées ; elles vont du proche UV (350nm), au rayonnement (visible) de couleur verte (longueur d'onde proche de 550nm) [30].

En règle générale, diverses formes de ZnO, telles que les monocristaux, les films et fils minces, les nano cristaux, les aiguilles, etc., présentent deux bandes de luminescence : une bande de courte longueur d'onde, qui est située près du bord d'absorption du cristal, c'est-à-dire la luminescence du bord, et une large bande de grande longueur d'onde, dont le maximum

se trouve généralement dans le domaine spectral vert. La luminescence de bordure, dont le maximum est à 3.35 eV et le temps de décroissance à ~ 0.7 ns, est de nature excitonique.

I.3.1.2. Applications de nanoparticules de ZnO

Dû à son effet piézoélectrique, le ZnO a été utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil depuis l'année 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 70 dans le domaine de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc synthétisé en poudre nanométrique, est utilisée dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57 % du marché) comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation, dans les produits chimiques, dans les peintures pour sa protection contre les UV, dans l'agriculture, dans la céramique et dans les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique (oxyde transparent conducteur : OTC) [22, 31].

Les propriétés catalytiques du ZnO ont suscité un grand intérêt depuis ces dernières années, notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau. Dès lors, le ZnO constitue l'un des matériaux fonctionnels les plus prometteurs en raison des progrès techniques réalisés en matière de synthèse, de ses propriétés intrinsèques (catalytiques, optoélectroniques et électriques) et de ses diverses morphologies. Parmi ses divers domaines d'applications, seul le domaine de la photocatalyse est développé dans la suite de cette étude.

I.4. Méthodes de synthèses

Deux voies sont utilisées pour obtenir des matériaux catalytiques :

- La voie de synthèse chimique à l'état solide, plus fréquemment utilisé pour préparer des matériaux céramiques en se basant sur une homogénéisation mécanique des précurseurs suivi d'un chauffage. Cette méthode permet de synthétiser des poudres mixtes ou des oxydes complexes. Les réactifs sont généralement des oxydes simples, des carbonates, des nitrates, des sulfates, des oxalates ou des acétates, qui sont mélangés pour avoir un composé souhaité avec une composition stœchiométrique bien définie.
- La voie de synthèse chimique à l'état liquide, soit par évaporation d'un liquide ou par la précipitation qui s'amorce en ajoutant un réactif chimique à la solution. Les méthodes les plus citées dans la littérature sont :
 - Précipitation et co-précipitation
 - Synthèse par décomposition hydrothermale
 - Synthèse par évaporation du solvant
 - Synthèse par combustion

- Procédé Sol/Gel
- Synthèse par sol/gel auto-combustion

Pour certaines applications, les poudres formées par les voies chimiques sont préférées en raison de leurs meilleures caractéristiques issues d'un bon contrôle de la morphologie, la granulométrie ainsi que la pureté, par rapport à celles formées à l'état solide [32].

I.4.1 Méthode précipitation

La précipitation est l'une des méthodes de synthèse les plus simples à mettre en œuvre. Le précipité peut être formé, en ajoutant goutte à goutte, la solution des précurseurs à la solution de précipitant. Après l'étape, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation [33]. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes.

La précipitation à partir d'une solution implique deux étapes fondamentales : la nucléation de fines particules et la croissance des noyaux. Les caractéristiques de la poudre sont maîtrisées par le contrôle des conditions de réaction afin de gérer la nucléation et la croissance, ainsi que le degré de couplage entre les deux processus [34].

Chapitre 2

Partie Expérimentale (Matériel et Méthodes)

II.1. Introduction

Le but de cette partie est de décrire le matériel et les produits chimiques utilisés au laboratoire ainsi que les protocoles expérimentaux suivis lors de la synthèse du ZnO et de son utilisation comme catalyseur pour la dégradation du colorant AG25.

Nous présenterons aussi les caractéristiques du colorant (AG25) et du photo-catalyseur (ZnO) utilisés pour notre étude. Ces caractéristiques vont nous servir à mener nos expériences.

II.2. Produits chimiques et matériel

Dans cette étude une série de précurseurs a été mise en œuvre, leurs caractéristiques physico-chimiques fournies par le fabricant sont reportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : caractéristiques des produits utilisés

Produit	Formule chimique	Pureté (%)	Société
Vert Acide 25 (AG25)	$C_{28}H_{22}N_2O_8S_2 \cdot 2Na$	75	Aldrich
Oxyde de zinc	ZnO	99	Prolabo
Nitrate de zinc hexahydrate	$ZnNO_3 \cdot 6(H_2O)$	99	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de potassium	KOH	85	Merck
Hydroxyde de sodium	NaOH	97	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	35-37	Biochem
Ethanol	C_2H_6O	96	Riedel-de Haen

Certains de ces produits nous ont servi dans la synthèse du ZnO à l'échelle nanométrique et qui a été réalisée dans le laboratoire STEVA (FST, UAB-Mostaganem). Nous avons utilisé un certain nombre de matériels et équipements disponibles au niveau du laboratoire. Nous citons à titre indicatif : lampe à UV pour la photocatalyse munie d'un stabilisateur, centrifugeuse, four à moufle, spectrophotomètre UV/visible, agitateur magnétique multi position, balance analytique, pH mètre ainsi que d'autres petits matériels etc. (voir les figures II.1-4).



Figure II.1. Montage expérimental du réacteur photocatalytique.
(Gauche) : lampe UV, (Droite) : stabilisateur (500W/150V)

- La lampe de photo-catalyse est alimentée par un stabilisateur de 500 W et une tension de 150V.
- La séparation de la solution hétérogène du AG25/ZnO avant de faire les analyses UV/Visible est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Centurion Scientific LTD (6000U/min).



Figure II.2. Centrifugeuse type Centurion Scientific LTD.



Figure II.3. Spectrophotomètre UV-Visible type OPTIZ 3220U.



Figure II.4. Four à moufle type Daihan Scientific.

II.3. Polluant de l'étude

Dans ce travail, le colorant acide vert 25 (AG25) est choisi comme polluant modèle. C'est un colorant acide de la famille des anthraquinoniques, utilisé dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique. Il est retrouvé dans les effluents causant des problèmes environnementaux évidents.

II.3.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale pour le l'AG25 de concentration de 75 $\mu\text{mol/L}$ a été établie à partir d'un balayage par la spectrophotométrie UV-Vis du colorant variant de 200 à 700 nm. Les résultats sont illustrés dans la figure II.5. Le spectre montre deux longueurs d'onde maximales caractérisées par 609 et 643 nm dans le domaine du visible (entre 400 et 700 nm) [35].

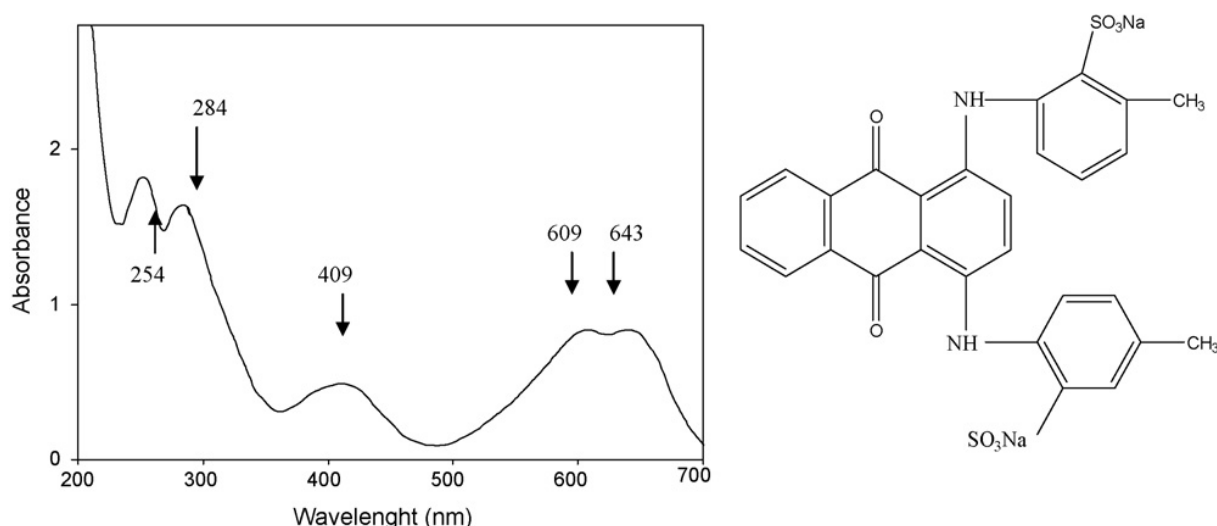


Figure II.5. Gauche: Spectre d'absorption UV-vis ; Droite: structure du colorant AG25 [35].

➤ Les caractéristiques physico chimiques du colorant sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'AG25.

Nom technique	Caractéristiques
Nom scientifique	66 ² -(1,4-anthraquinonylenemino)
Masse molaire, g/mol	622.5
Origine	Synthétique
Formule brute	(C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₈ S ₂ 2Na)

II.4. Le semi-conducteur oxyde de zinc (ZnO)

Dans cette étude de photo-dégradation, deux type du photo-catalyseur oxyde de zinc se présentant sous forme d'une poudre blanche ont été utilisé. Le premier est celui commercialisé et le second nous l'avons synthétisé au laboratoire. Ceci est fait dans le but de comparer leur efficacité.

➤ Quelques caractéristiques du ZnO sont citées ci-dessous (**tableau II.2**).

Tableau II.3. Caractéristique de l'oxyde de zinc [36].

Paramètre	Valeur
Masse volumique	5.606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	wurtzite
Point de fusion	1975 °C
Conductivité thermique	1 - 1.2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Indice de réfraction	2.008 - 2.029

Le plus grand avantage du ZnO, c'est qu'il absorbe sur une plus grande fraction du spectre solaire que le TiO₂ [37]. Pour cette raison, le photo-catalyseur ZnO est le plus adapté à la dégradation photo catalytique en présence de la lumière solaire [38].

II.5. Préparation du ZnO

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées au niveau du laboratoire STEVA par la méthode de précipitation directe en utilisant le nitrate de zinc et le KOH comme précurseurs selon les étapes suivantes :

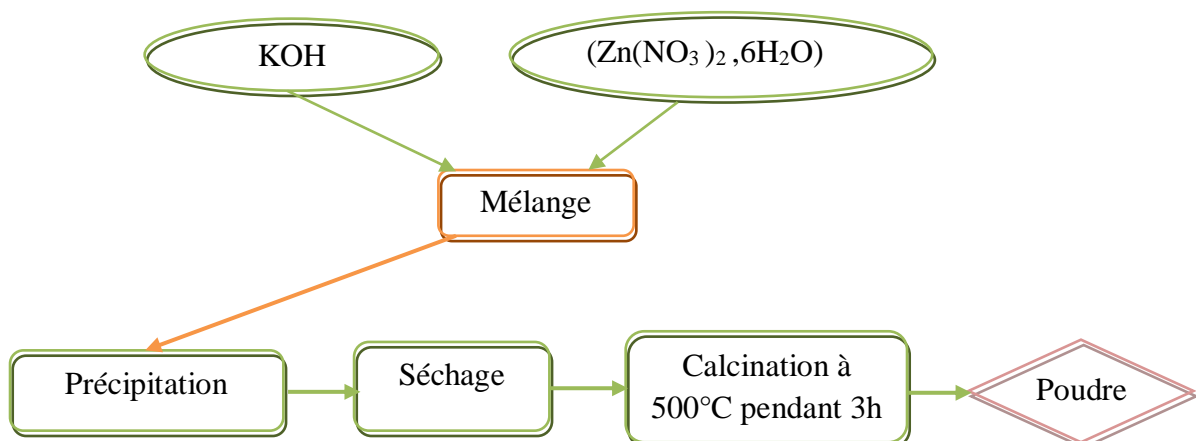


Figure II.6. Schéma du protocole de synthèse du ZnO par la méthode de précipitation.

- Une solution aqueuse (0.2 M) de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et la solution (0.4M) de KOH sont préparées avec de l'eau distillée, respectivement.
- La solution de KOH est lentement ajoutée dans une solution de nitrate de zinc à température ambiante sous agitation vigoureuse, ce qui entraîne la formation d'une suspension blanche.
- Le produit blanc est centrifugé à 5000 tr/min pendant 20 min et lavé trois fois avec de l'eau distillée et enfin lavé avec de l'alcool absolu.
- Le produit obtenu est calciné à 500 °C sous atmosphère d'air pendant 3 heures, après quoi une poudre blanche est formée.

II.6. Dispositif et procédure expérimentale de la photodégradation

II.6.1. Dispositif expérimental

Le schéma expérimental ci-dessous (figure II.7) décrit l'expérience, avec une vitesse d'agitation modérée pour favoriser la réaction plutôt que d'autres phénomènes comme la turbulence

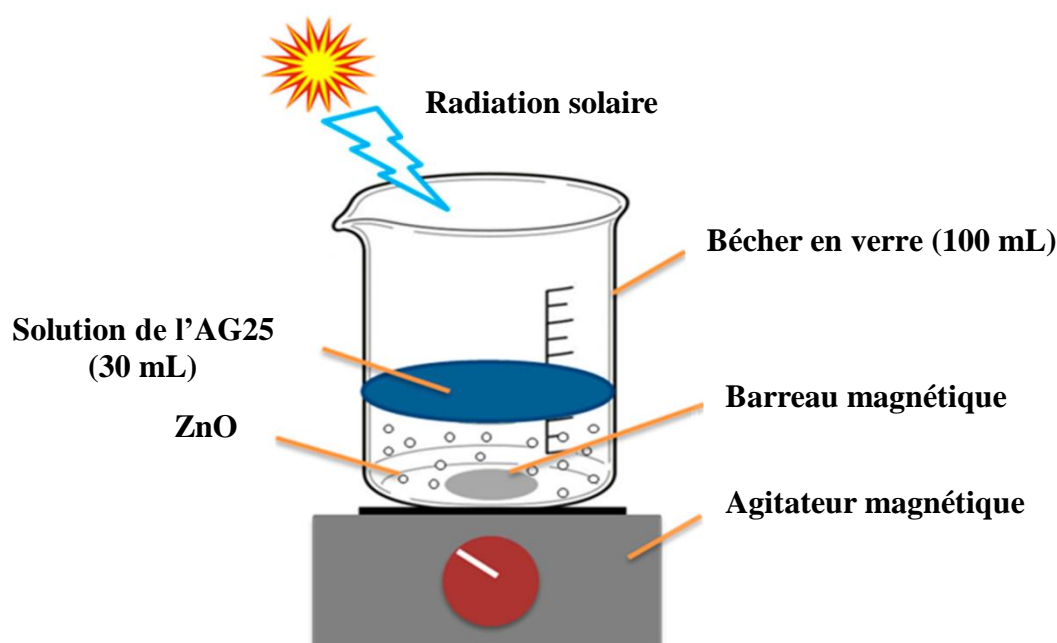


Figure II.7. Schéma du dispositif expérimental.

II.6.2. Protocole expérimental

a. Adsorption

Le test d'adsorption est la première étape faite pour déterminer la quantité du colorant adsorbée par le photo-catalyseur. Ce test est réalisé en mode de l'obscurité (absence de la lumière solaire).

b. Photolyse

La photolyse est appliquée à la solution colorante (AG25) seule (absence du photo-catalyseur) pour tester l'absorption des radiations solaire par cette dernière et donc savoir si elle est photodégradable ou non.

c. Photo-catalyse

Après les deux tests précédents, la photo-catalyse a lieu en mettant la solution colorante (AG25) avec le photo-catalyseur (ZnO) en présence de la radiation solaire. C'est là où la photo-dégradation du colorant commence.

II.7. Méthode d'analyse**II.7.1. Loi de Beer Lambert**

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soient I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution, I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer Lambert qui donne l'absorbance (ou densité optique) A s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C l \quad (\text{II.1})$$

avec :

T : facteur de transmission ou transmittance,

C : concentration molaire du composé dosé,

I_0/I : rapport des intensités du faisceau émergent et incident,

K : coefficient spécifique d'absorbance,

l : épaisseur de la cuve.

II.8. Photocatalyse de l'AG25 en présence de nanoparticule de zinc**II.8.1. Matériel et Méthodes**

Des solutions du colorant AG25 de concentrations 5, 10, 20, 40, 80 et 100 $\mu\text{mol/l}$ ont été préparées dans de l'eau distillée. Les expériences ont été réalisées sur des volumes de 30 ml de suspension composée de la solution du colorant et une quantité de nanoparticule de ZnO.

La suspension obtenue est modérément mélangée par des agitateurs magnétiques. Ensuite la séparation solide-liquide est assurée dans la centrifugeuse à 600 rpm pendant 5 min. Le surnageant obtenu est systématiquement analysé à 643 nm dans un spectrophotomètre de marque (OPTIZ 3220U).

Les expériences ont été réalisées en absence puis en présence de la lumière solaire.

Dans l'obscurité, on recherche l'effet de l'adsorption très compétitive avec la photo-catalyse, alors que la présence de la lumière déclenche le processus photo-catalytique si le matériau est photosensible.

Les taux de décolorations ont été calculés à partir de la formule suivante :

$$R (\%) = \left(1 - \frac{ABS_f}{ABS_i}\right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

avec :

ABS_i : absorbance initiale,

ABS_f : absorbance finale.

II.9. Courbe d'étalonnage de l'AG25

La courbe d'étalonnage de l'AG25 (figure II.8.) a été déterminée en mesurant les absorbances ($\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$) des solutions ayant des concentrations molaires d'AG25 variant de $5 \mu\text{mol/L}$ à $100 \mu\text{mol/L}$.

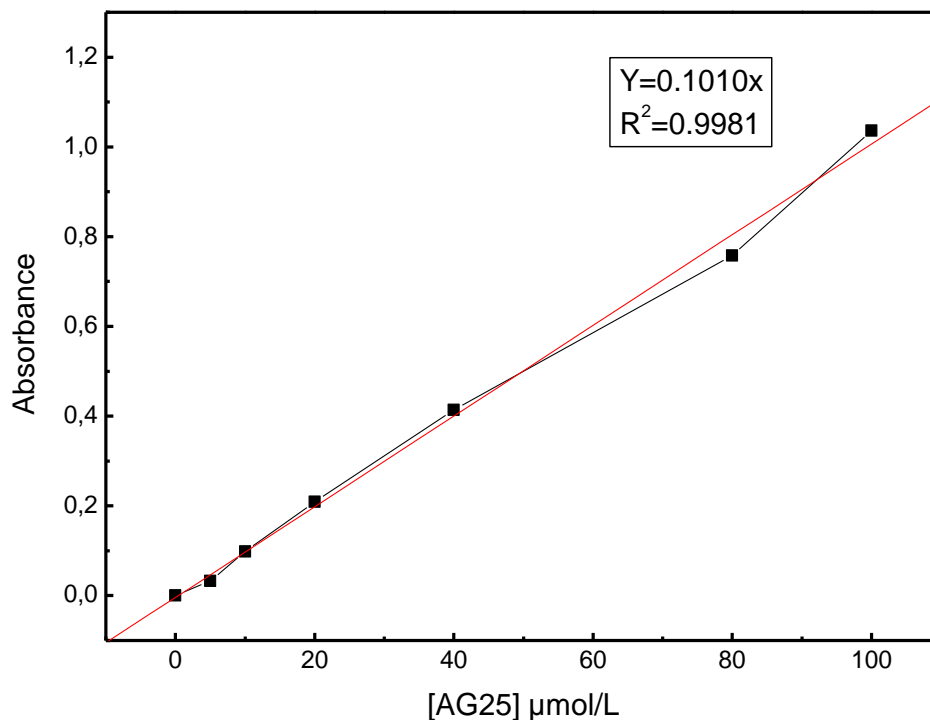


Figure II.8. Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'AG25.

Nous établissons ainsi, la droite de la courbe d'étalonnage de l'AG25. Les résultats sont présentés comme suit

Dans un intervalle de concentration en AG25 allant jusqu'à $100 \mu\text{mol/L}$, la droite présente un bon ajustement linéaire à cause de son coefficient de corrélation élevé (0.998) (vérifiant donc la loi de Beer Lambert). Les résultats de cet étalonnage va nous servir pour déduire la

concentration résiduelle en AG25 dans une solution donnée en injectant son absorbance dans l'équation ($A = 0.1010 * C$).

II.10. Point de charge zéro (PZC)

Le pH_{pzc} ou pH de point de charge nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferrero-Garcia et al [39] et Sontheime et al [40].

II.10.1. Protocole

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des béchers fermés. Le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant soit l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M) soit l'acide chlorhydrique (HCl 0.1M). Une masse de 0.15 g de ZnO est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH [41].

Après 48 heures d'agitation, le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. La valeur qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le PZC du matériau.

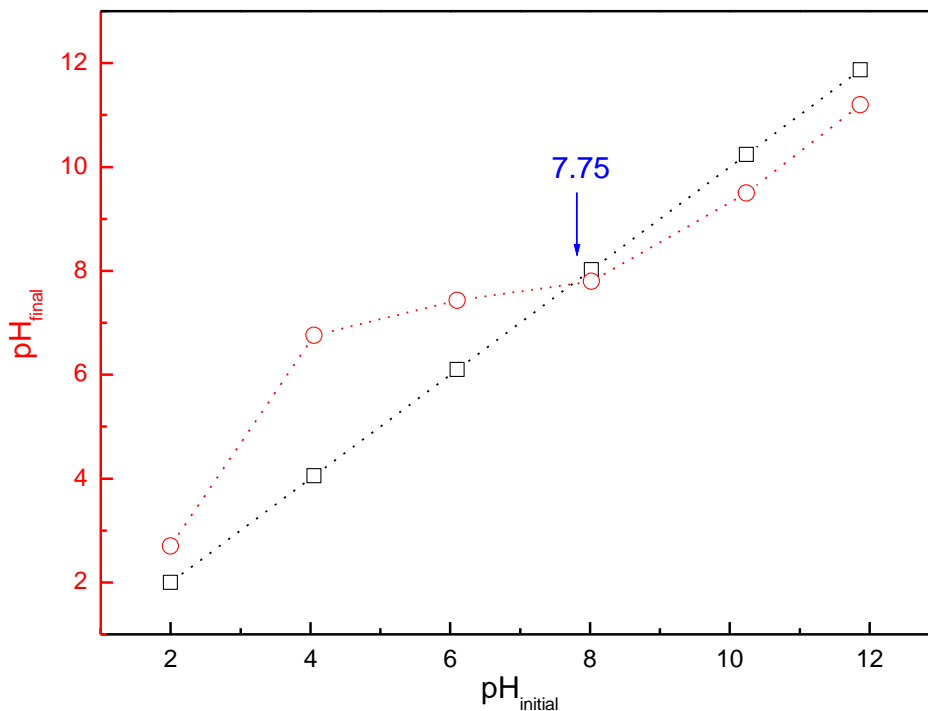


Figure II.9. Détermination du PZC du ZnO synthétisé.

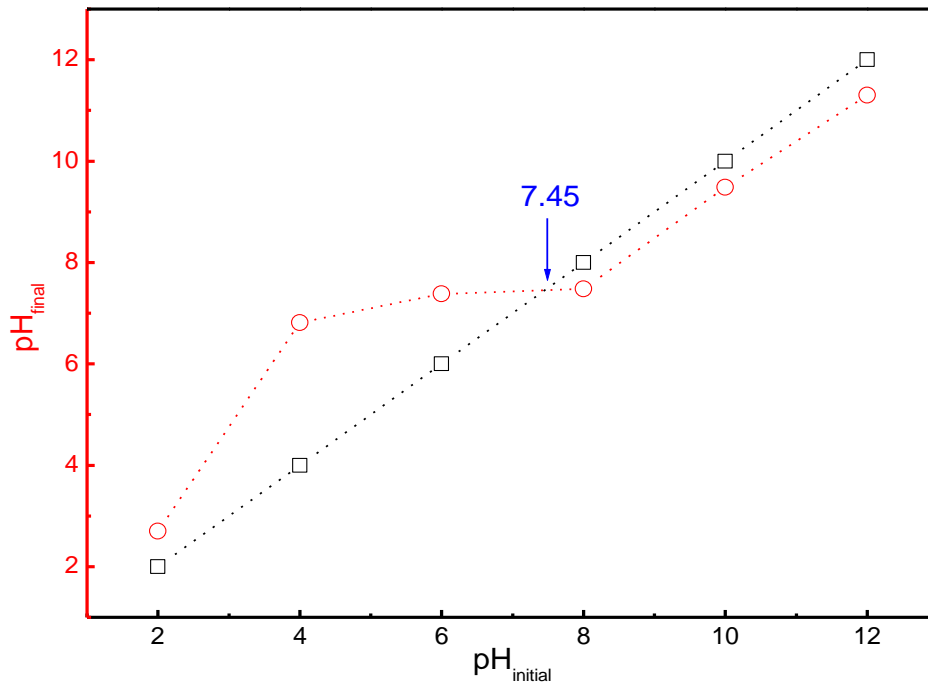
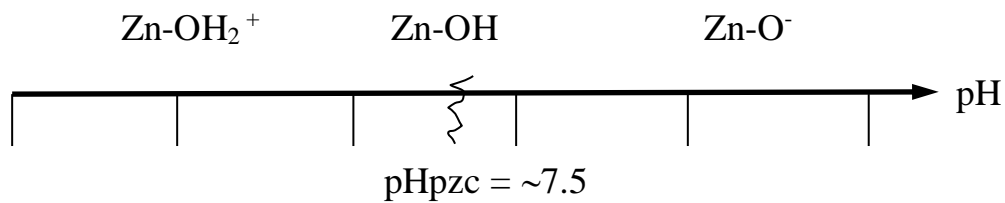


Figure II.10. Détermination du PZC du ZnO-commercialisé.

➤ Le diagramme de pzc pour les deux ZnO



D'après les résultats pH_{PZC} obtenus des deux matériaux semi-conducteurs, ZnO commercialisé et ZnO synthétisé, nous remarquons qu'ils ont presque le même point de charge nulle qui est supérieur à 7. Cela veut dire qu'à pH inférieur à ~ 7.5, la surface est prédominée par les charges positives alors que à pH supérieur à ~ 7.5 elle est chargée négativement ce qui a été vérifié par d'autres travaux antérieurs [42, 43]. On a trouvé presque le même point de charge zéro pour le ZnO nano et commercial.

Chapitre 3

Résultats et discussion

II.1. Introduction

Le présent chapitre est dédié à la partie expérimentale qui consiste à la dégradation de l'AG25 en présence du semiconducteur ZnO sous ses deux formes commercialisé et synthétisé au laboratoire en portant de l'intérêt aux facteurs influençant cette dégradation. Pour consolider notre étude, nous avons vérifié que le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood décrit bien nos résultats.

III.2. Photolyse de l'AG25

Nous avons effectué une étude préliminaire dans le but de tester la dégradation de l'AG25 sous rayonnement UV en absence du ZnO. Afin d'étudier la dégradation du polluant par photolyse, une solution de ce dernier à une concentration de $75 \mu\text{mol.L}^{-1}$ a été exposée aux irradiations UV. Les résultats obtenus montrent que la concentration en colorant diminue d'une manière insignifiante, ce qui montre que l'irradiation uniquement par rayonnement UV et en absence du catalyseur n'a pratiquement aucun effet sur la dégradation de ce colorant, le taux de dégradation est d'environ 2 % au bout de 60 min d'irradiation comme le montre la figure III.1.

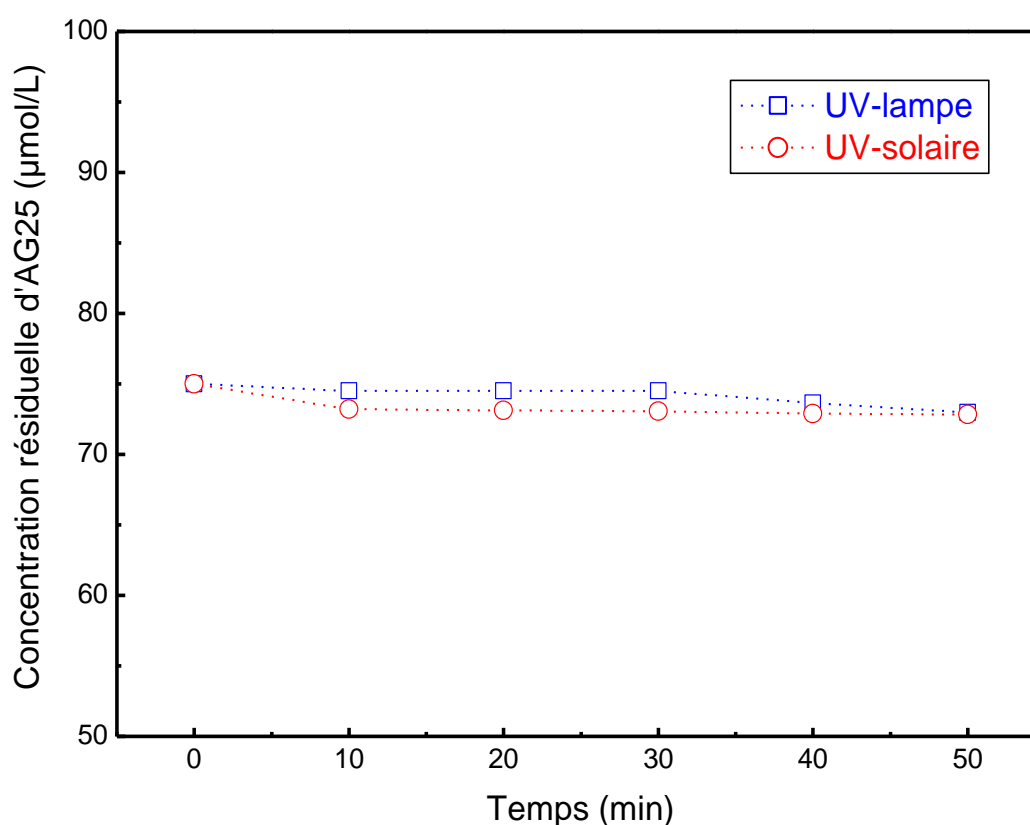


Figure III.1. Photolyse d'AG25 à pH libre.

III.3. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption :

Afin de vérifier l'existence du phénomène d'adsorption de l'AG25 sur le ZnO, 30 ml de solution d'AG25 est mélangée avec du ZnO à une concentration (1.5 g/L). La suspension (colorant + ZnO) ainsi obtenue est agitée sur une plaque d'agitation magnétique.

Au premier contact de la solution colorante et du ZnO, le chronomètre est déclenché, le suivi du phénomène d'adsorption dans un intervalle de temps allant de 5 à 55 min est effectué par des prélèvements à l'aide d'une seringue jetable. Chaque échantillon prélevé est centrifugé puis soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible afin de déterminer l'absorbance à une longueur d'onde de 643 nm. Les résultats obtenus sont présentés graphiquement dans la figure III.2.

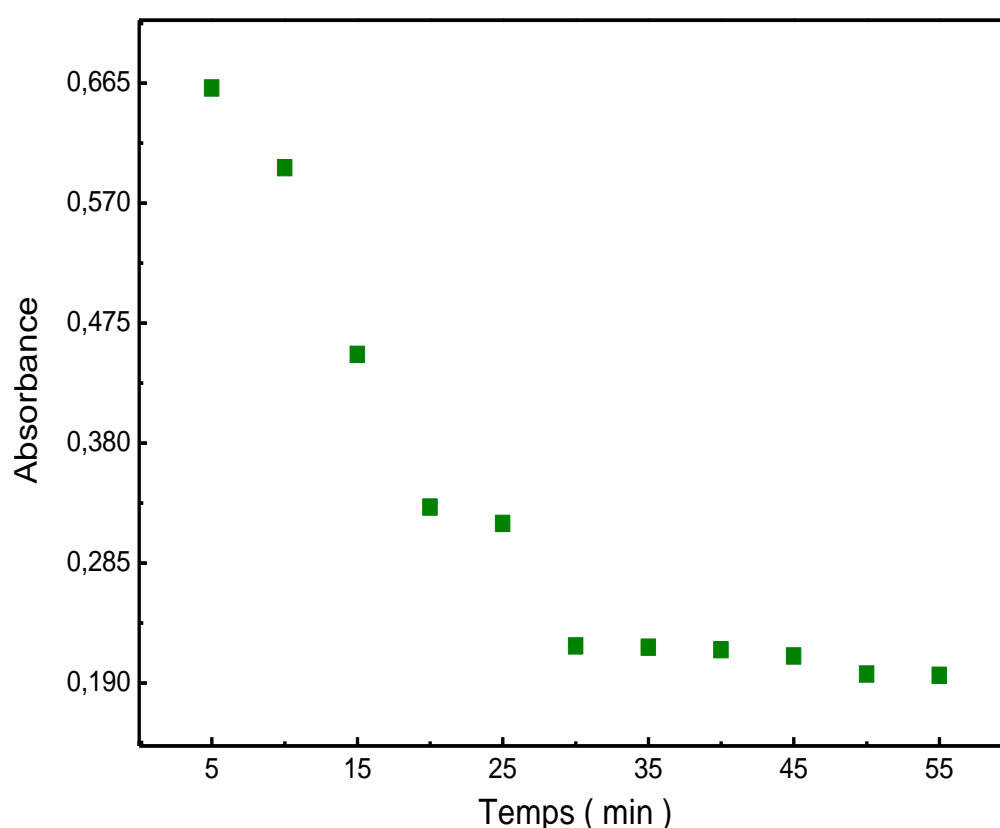


Figure III.2. Temps d'équilibre pour l'adsorption de l'AG25 par ZnO commercialisé.

En représentant la variation de l'absorbance en fonction du temps d'agitation, nous remarquons que le processus d'adsorption est instantané et atteint l'équilibre à après 30 min d'agitation. Ceci nous a amené à choisir ce temps (30 min) pour la suite de l'étude.

III.4. Cinétique de la réaction photocatalytique:

Dans cette partie on s'intéresse à l'étude de la photodégradation de l'AG25 en milieu aqueux en présence du photocatalyseur ZnO sous deux formes, commercialisé et synthétisé au

laboratoire. Plusieurs facteurs influençant le processus ont été abordés, à noter : la concentration initiale en colorant, la concentration du catalyseur en solution, le pH du milieu ainsi que l'effet de la nature de la source UV (lampe photocatalytique et rayonnement solaire).

III.4.1. Effet de la concentration de la solution de l'AG25

Pour l'étude photocatalytique, des masses de 45 mg du ZnO sont ajoutées à des solutions de 30 ml (1.5 g/L) d'AG25 de différentes concentrations (50, 75 et 100 $\mu\text{mol/L}$). D'abord, on met ces solutions dans le mode obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ensuite elles sont exposées aux radiations solaire. Les échantillons sont pris à des instants différents (chaque 10 minutes) pendant un intervalle de temps de 50 minutes pour les analyser dans un spectrophotomètre UV-visible à 643 nm. Les résultats sont illustrés dans les figures III.3-4.

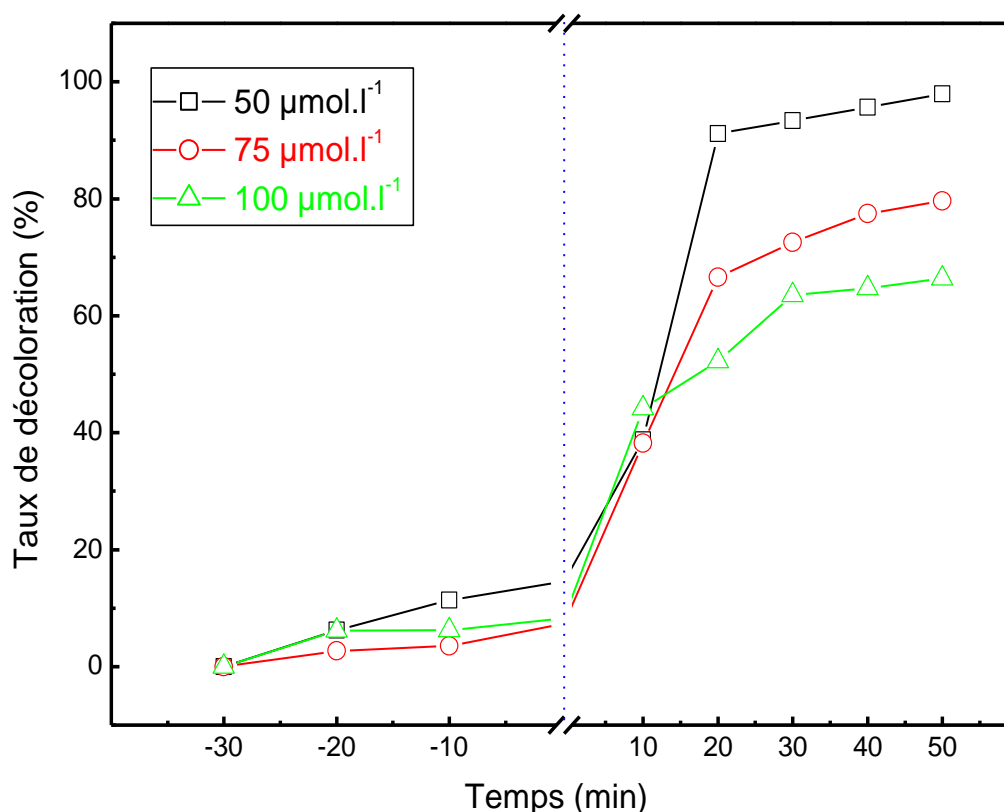


Figure III.3. Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration en présence du ZnO commercialisé ($[\text{ZnO}] = 1.5 \text{ g/L}$).

- Dans le cas du ZnO commercialisé, le taux de décoloration augmente progressivement avec le temps de traitement jusqu'à atteindre un certain équilibre au bout de 20 minutes pour des concentrations en AG25 égales à 50 et 75 $\mu\text{mol/L}$ et 30 minutes pour une concentration d'AG25 égale à 100 $\mu\text{mol/L}$. Ils sont de l'ordre de 97.92 %, 79.64 % et 66.34 % respectivement.

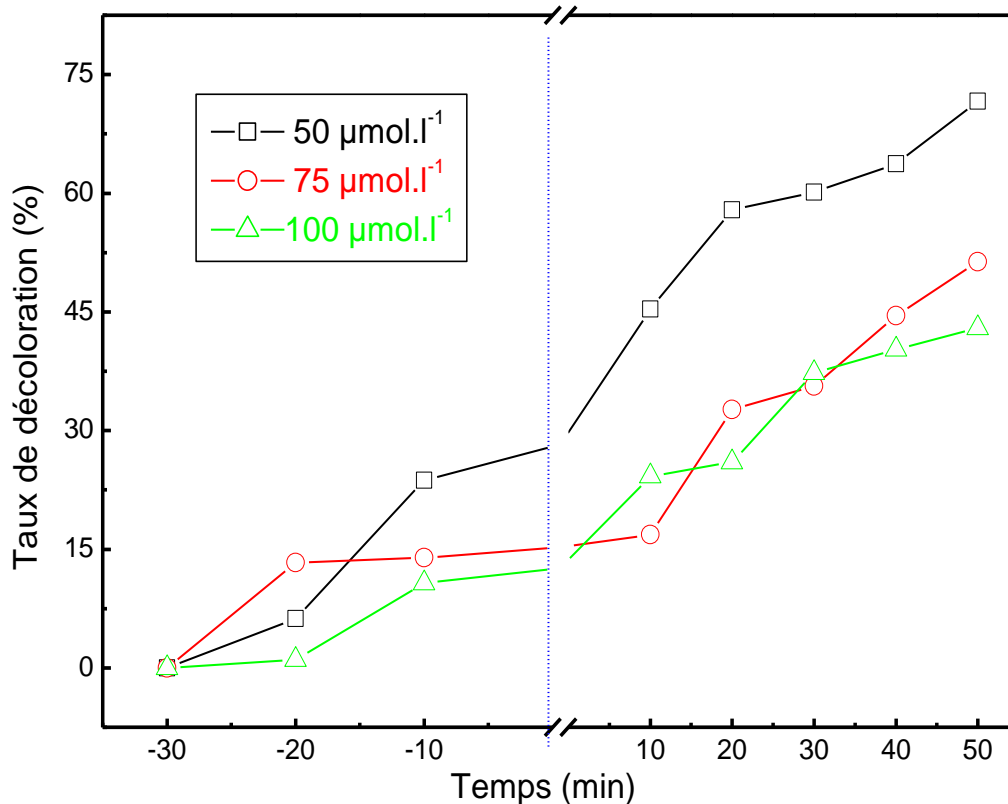


Figure III.4. Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration en présence du ZnO synthétisé ($[ZnO] = 1.5 \text{ g/L}$).

- Pour le ZnO synthétisé la décoloration augmente progressivement avec le temps de traitement jusqu'à atteindre à 50 minutes, des taux de 71.64 %, 51.34 % et 42.95 % pour des concentrations de 50, 75 et 100 µmol/L respectivement.

Le fait que la dégradation photocatalytique augmente en diminuant la concentration initiale du colorant, peut-être dû aux raisons suivantes :

- Plus la concentration initiale du colorant augmente, la longueur du trajet du photon entrant dans la solution diminue, d'où le nombre de photons atteignant la surface du catalyseur diminue et donc les taux de formation de radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) et d'ions superoxydes ($O_2^{\cdot -}$) diminuent [37, 44].
- Le nombre de molécules du colorant est d'autant plus élevés que sa concentration augmente, ce qui crée une compétition pour la fixation au site actif du catalyseur entre ses molécules, entraînant une réduction du taux de dégradation [45].

En comparant les résultats obtenus dans les cas du ZnO synthétisé et celui commercialisé, on constate que ce dernier est plus performant car il atteint un taux de dégradation maximale de 97.92 % par rapport à celui de ZnO synthétisé qui est de l'ordre de 71.64 %.

Ceci peut être expliqué par le fait que les poudres formées par les voies de précipitation utilisant des chlorures de métaux, des sulfates, des nitrates, des carbonates, etc. comme précurseurs, contiennent toujours une certaine quantité d'anions résiduels sous forme d'impuretés difficiles à éliminer. Ces impuretés anioniques restent aux limites des grains après frittage et entraînent la dispersion de la lumière transmise, ce qui attribue aux poudres frittées une certaine translucidité [46].

III.4.2. Effet de la concentration du catalyseur en solution

Dans le but de connaître la charge optimale du catalyseur pour l'élimination efficace d'un polluant, nous avons procédé à l'étude de l'effet de la concentration en catalyseur (ZnO) sur le taux de décoloration de l'AG25. Les expériences ont été effectuées sur une solution d'AG25 de concentration de $75 \mu\text{mol.l}^{-1}$ avec différentes concentrations de ZnO (1 g.L^{-1} , 1.5 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1}) à pH_{libre} (pH de la solution sans ajustement). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.5.

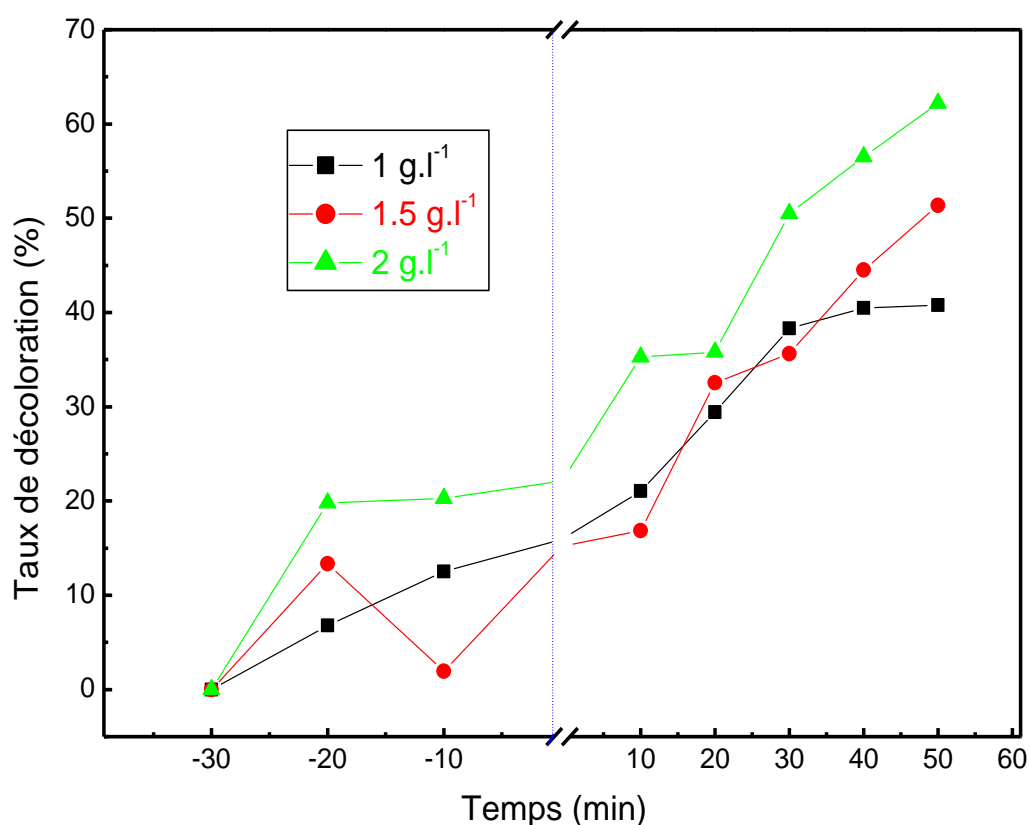


Figure III.5. Influence de la concentration du ZnO synthétisé en solution sur le taux de dégradation de l'AG25 ($[\text{AG25}] = 75 \mu\text{mol.L}^{-1}$).

Les résultats représentés sur la figure III.5 montrent que l'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'AG25 augmente avec l'augmentation de la concentration du ZnO

synthétisé en solution, ayant les taux d'élimination de 40.8 %, 51.34 % et 62.2 %, pour des concentrations en catalyseur de 1, 1.5 et 2 g.L⁻¹, respectivement.

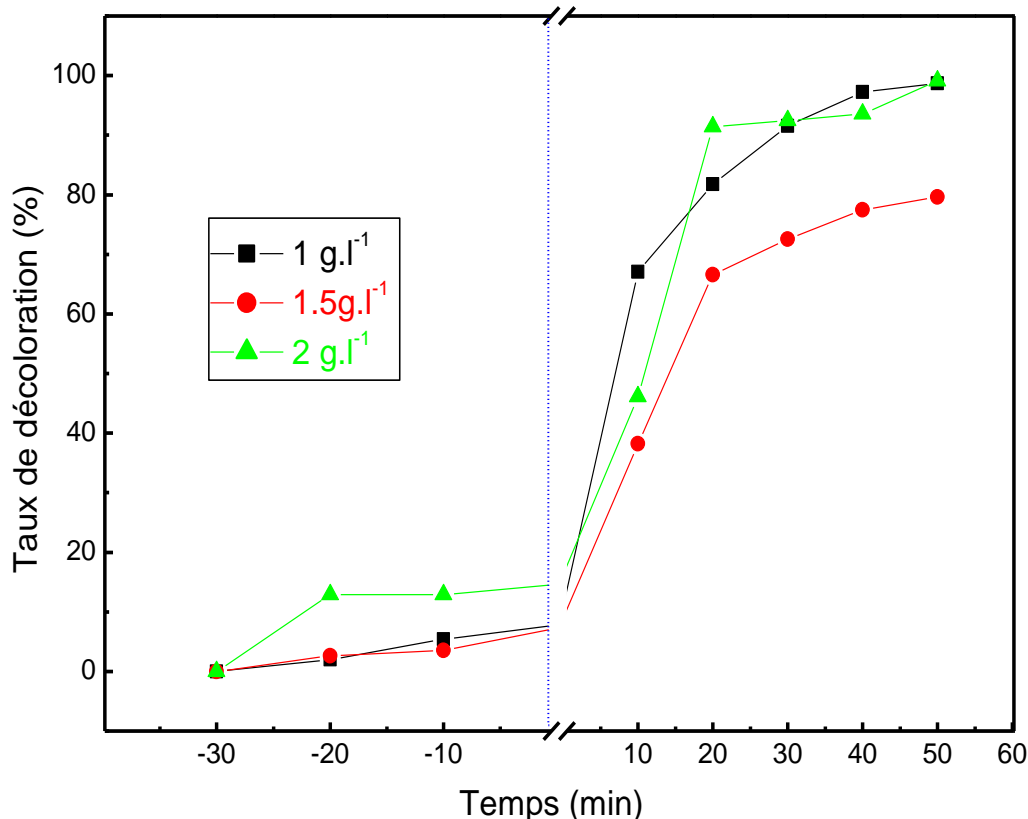


Figure.III.6. Influence de la concentration du ZnO commercialisé en solution sur le taux de dégradation de l'AG25 ([AG25] = de 75 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

On observe à partir de la figure III.6 que concentration en ZnO commercialisé de 2g/L donne l'efficacité de dégradation la plus élevée (99.12 %).

Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la quantité du catalyseur conduit à une augmentation du nombre de sites actifs à sa surface donc à plus de molécules de colorant exposés à la lumière. De plus, l'augmentation de la quantité du catalyseur conduit à une augmentation du nombre de photons absorbés par le mélange catalyseur-colorant [47].

III.4.3. Effet du pH du milieu

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par ZnO, à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur sur la dégradation photocatalytique de l'AG25.

Pour cela, nous avons procédé à des essais en maintenant la concentration du colorant à 75 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ et en faisant varier le pH de la solution par ajout de HCl ou de NaOH :

- $pH_{libre} = 8$;
- milieux acides: $pH = 2$, $pH = 4$ et $pH = 6$;
- milieux basiques: $pH=10$.

Comme première étape on étudie l'adsorption dans l'obscurité pendant 30 minutes.

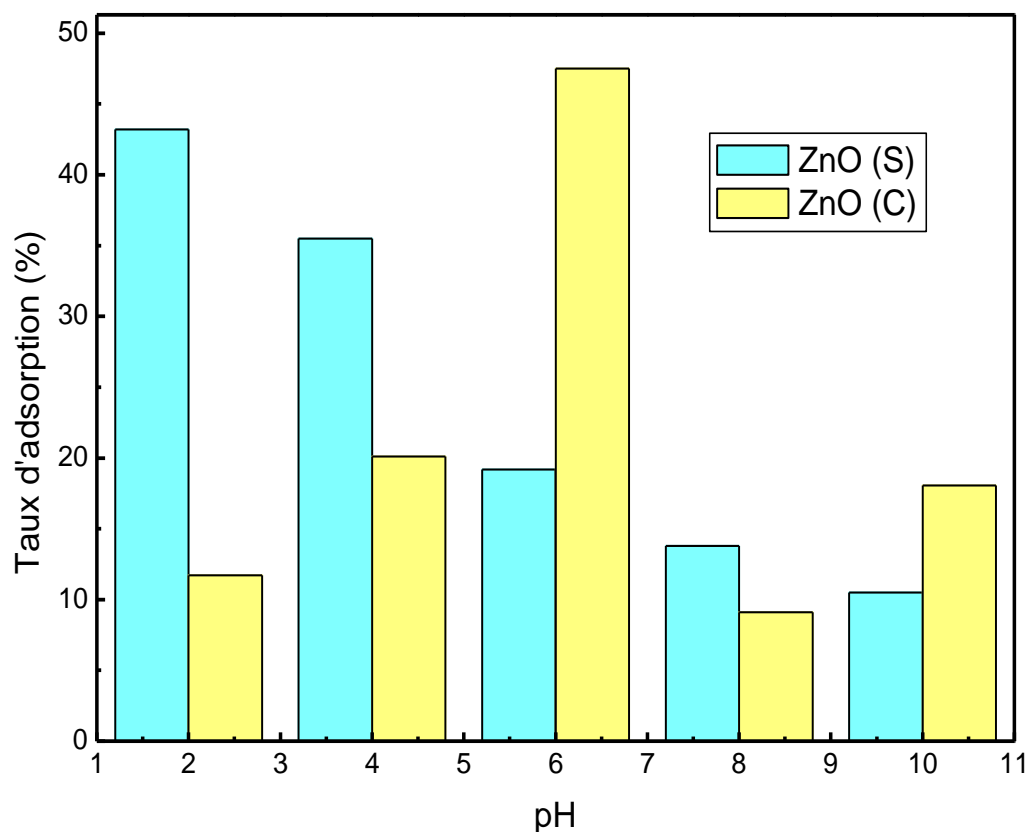


Figure III.7. Influence du pH initiale sur le taux d'adsorption d'AG25 par ZnO commercialisé et synthétisé.

D'après la figure III.7, on remarque que le taux d'adsorption de l'AG25 sur le ZnO atteint un minimum pour des pH basique. Ce taux est de 10.5 % à $pH = 10$ et 9.1 % à $pH = 8$ pour le ZnO synthétisé et commercialisé respectivement.

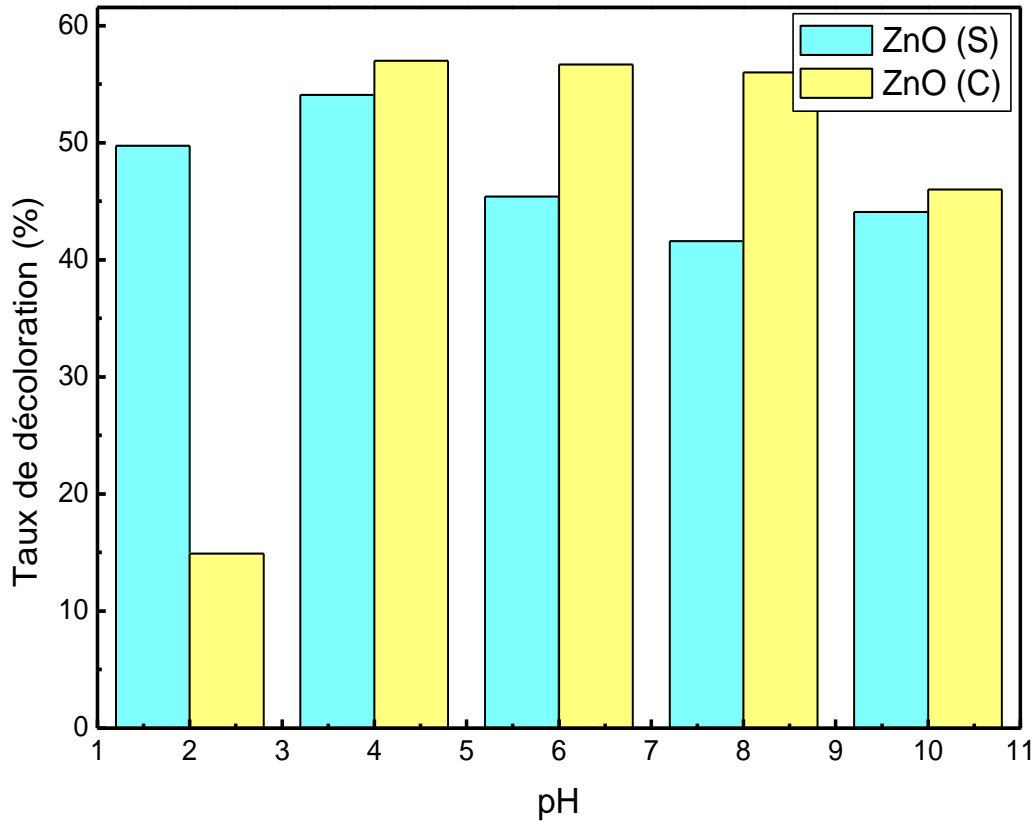


Figure III.8. Influence du pH initiale sur le taux de dégradation d'AG25 par ZnO commercialisé et synthétisé.

Les résultats de la dégradation obtenus à des valeurs de pH différentes sont illustrés par la figure III.8. Ils témoignent d'un taux de dégradation considérable pour les quatre gammes de pH. Néanmoins, en tenant compte du taux d'adsorption minimal et d'un taux de dégradation maximal, le meilleur rendement est noté lors de l'utilisation d'un pH égale à 4 pour les deux catalyseurs ZnO synthétisé et commercialisé.

D'autre part, l'utilisation d'un pH libre (~ 8) de la solution à traiter est favorable pour une bonne dégradation de l'AG25 (avec un taux de 55 %) dans le cas de ZnO commercialisé.

Le pH affecte non seulement les propriétés de surface du ZnO mais aussi la dissociation des molécules du colorant et la formation de radicaux hydroxyles. Dans les conditions alcalines l'augmentation des ions hydroxyle induit une plus grande formation de radicaux hydroxyle qui sont responsables du processus de dégradation du colorant. A l'état acide, l'ion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) peut former du peroxyde d'hydrogène, qui à son tour donne naissance au radical hydroxyle.

III.5. Dégradation photocatalytique avec la lampe UV

Pour voir l'effet de la lampe UV sur la dégradation photocatalytique des suspensions aqueuses de nano-particule-ZnO sont préparées par addition d'une quantité de matériau de 1 g/L à la solution (30 ml) contenant le colorant de concentration 50 $\mu\text{mol/L}$ et à $\text{pH} = 4$ (conditions optimales).

Réparti en une série de béchers, le mélange est agité dans l'obscurité pendant 30 minutes afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Les solutions ainsi obtenues sont par la suite exposées à la lumière pendant 30 minutes et des prélèvements sont réalisés chaque 5 minutes pour analyse UV/visible à 643 nm. Les résultats sont illustrés dans la figure suite.

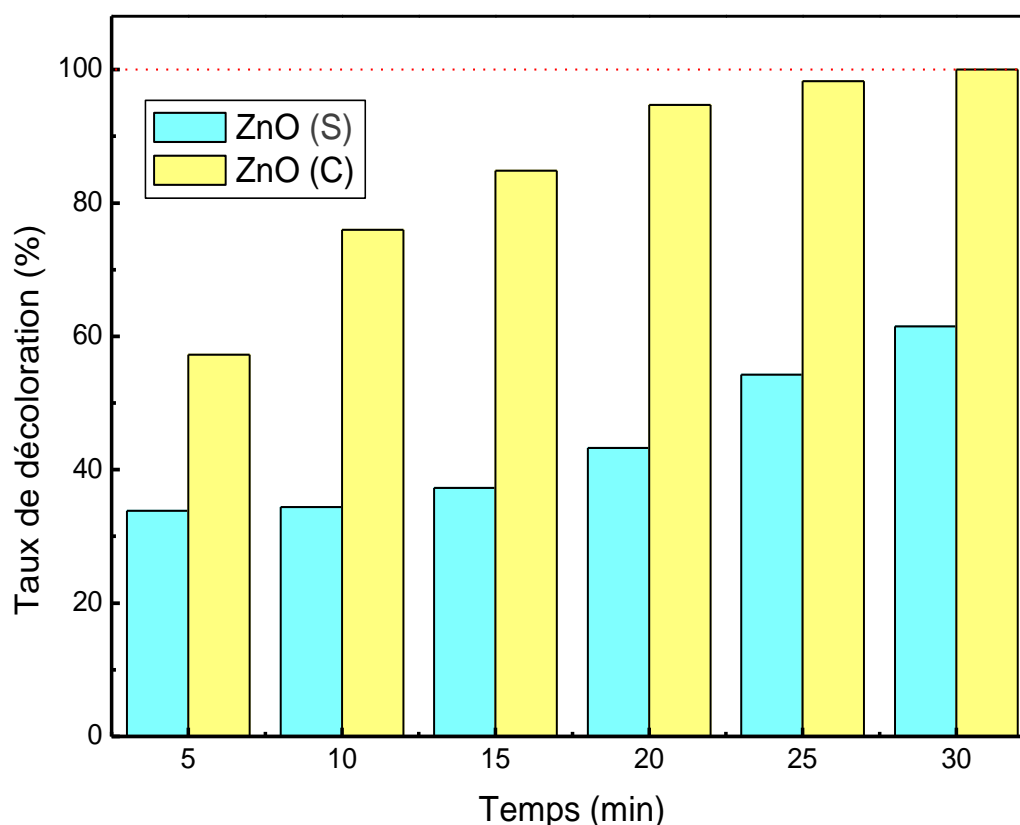


Figure III.9. Variation du taux de dégradation de l'AG25 par ZnO synthétisé et commercialisé exposé à la lampe UV ($[\text{AG25}] = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $[\text{ZnO}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 4$).

On remarque sur la figure III.9 que le taux de décoloration des solutions d'AG25 atteint un maximum au bout de 30 minutes de réactions et il est nettement meilleur dans le cas du ZnO commercialisé (100 %)

III.6. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Au cours du processus photocatalytique, il y a une transformation des réactifs adsorbés sur la surface du semi-conducteur, les concentrations de ces espèces chimiques varient, c'est

pourquoi ces processus sont des réactions cinétiques. Le modèle L-H tient compte du phénomène relatif à l'adsorption sur la surface du semi-conducteur et les réactions cinétiques [48, 49]. L'équation principale du modèle L-H est **Langmuir-Hinshelwood (L-H)** est :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r \cdot K_{L-H}} \cdot \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r} \quad \text{III.1}$$

avec :

r : La vitesse de la réaction (la vitesse photocatalytique) (en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

K_r : La constante de vitesse de la réaction (en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

K_{L-H} : Le coefficient d'adsorption (en $\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$),

C_0 : La concentration initiale des réactifs avant le début de la photocatalyse (en $\mu\text{mol/L}$).

Afin de connaître le domaine de validité de la photocatalyse, on utilise les résultats expérimentaux pour des solutions d'AG25 de concentrations 10, 25, 50 et 75 $\mu\text{mol/L}$ avec une dose de ZnO de 1.5 g/L pour chacune pour tracer le graphe C/C_0 en fonction du temps (pour chaque solution). Cette courbe nous permet de déterminer la constante de vitesse k correspondante.

➤ **Pour le ZnO commercialisé :**

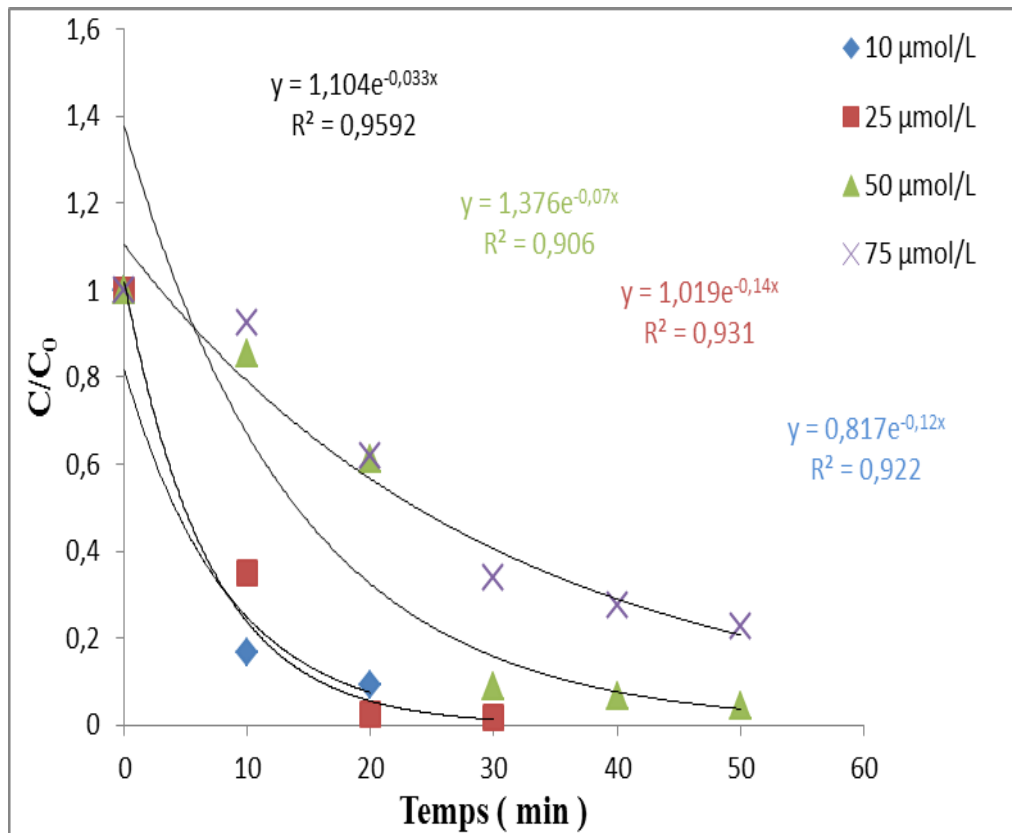


Figure III.10. Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les différentes solutions d'AG25 avec du ZnO commercialisé.

En se basant sur la figure III.10, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau III.1: Valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales du vert acide 25 (AG25).

C_0 ($\mu\text{mol/L}$)	k (min^{-1})	R^2
10	0.817	0.92
25	1.019	0.93
50	1.376	0.90
75	1.104	0.95

La relation entre la constante de vitesse du premier ordre et la concentration initiale du polluant est communément expliquée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Eq. I.1) dans le processus photocatalytique [50].

Pour la vérification de la validité du modèle L-H dans la description du processus photocatalytique, on trace $1/r$ en fonction de $1/C_e$.

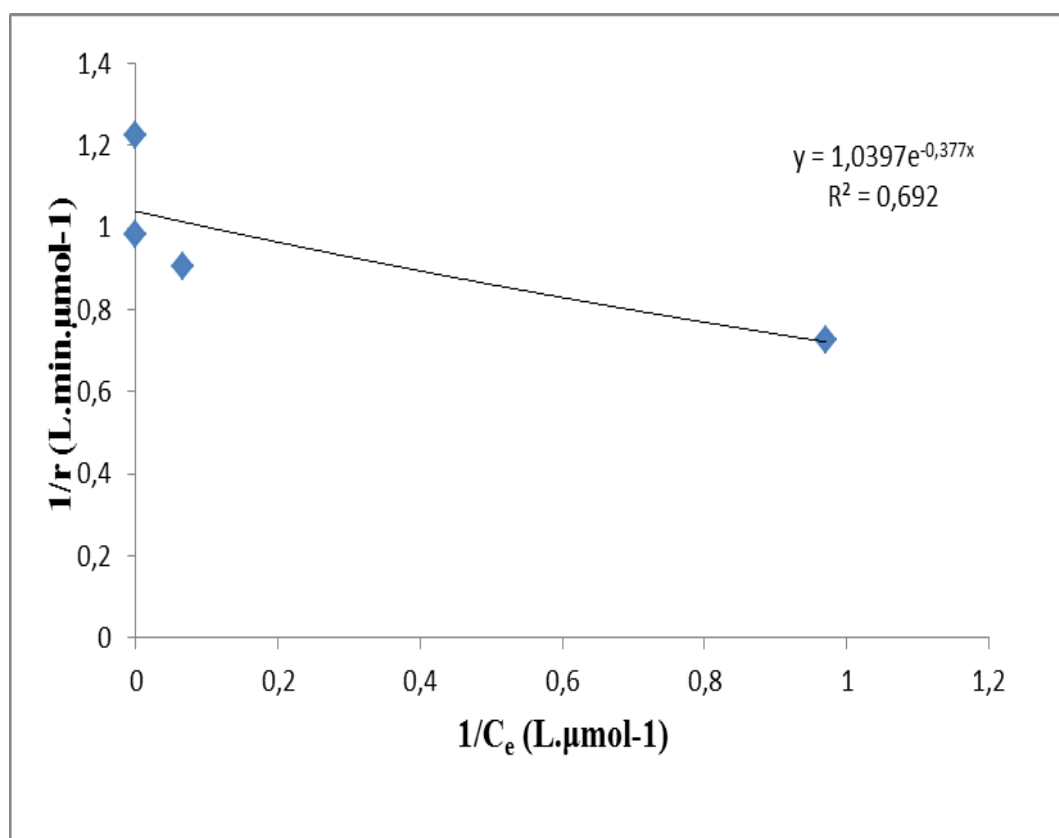


Figure III.11. Vérification du modèle Langmuir-Hinshelwood pour les solutions d'AG25 avec du ZnO commercialisé.

➤ Pour le ZnO synthétisé :

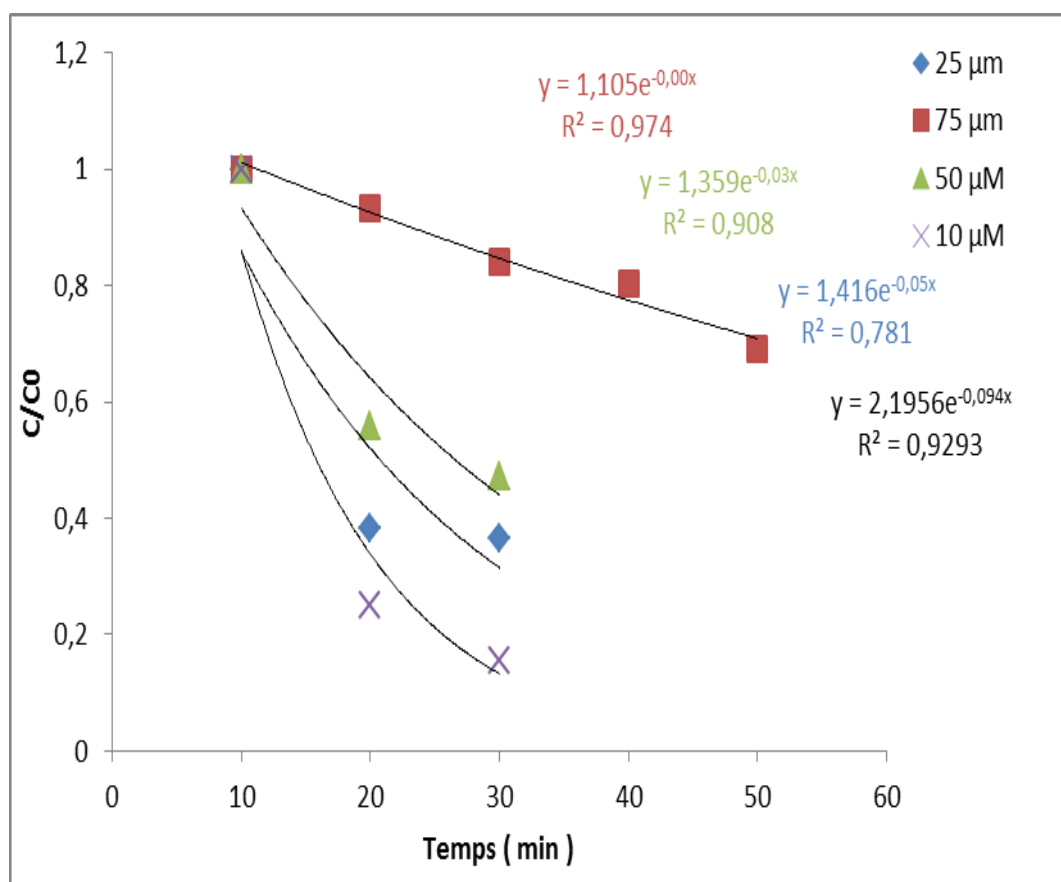


Figure III.12. Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les différentes solutions d'AG25 avec du ZnO synthétisé.

En se basant sur la figure III.12, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau III.2 : Valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales du vert acide 25 (AG25).

C_0 ($\mu\text{mol/L}$)	k (min^{-1})	R^2
10	2.195	0.92
25	1.416	0.78
50	1.359	0.90
75	1.105	0.97

Pour la vérification de la validité du modèle L-H dans la description du processus photocatalytique, on trace $1/r$ en fonction de $1/C_e$ (représenté dans la **figure III.13**).

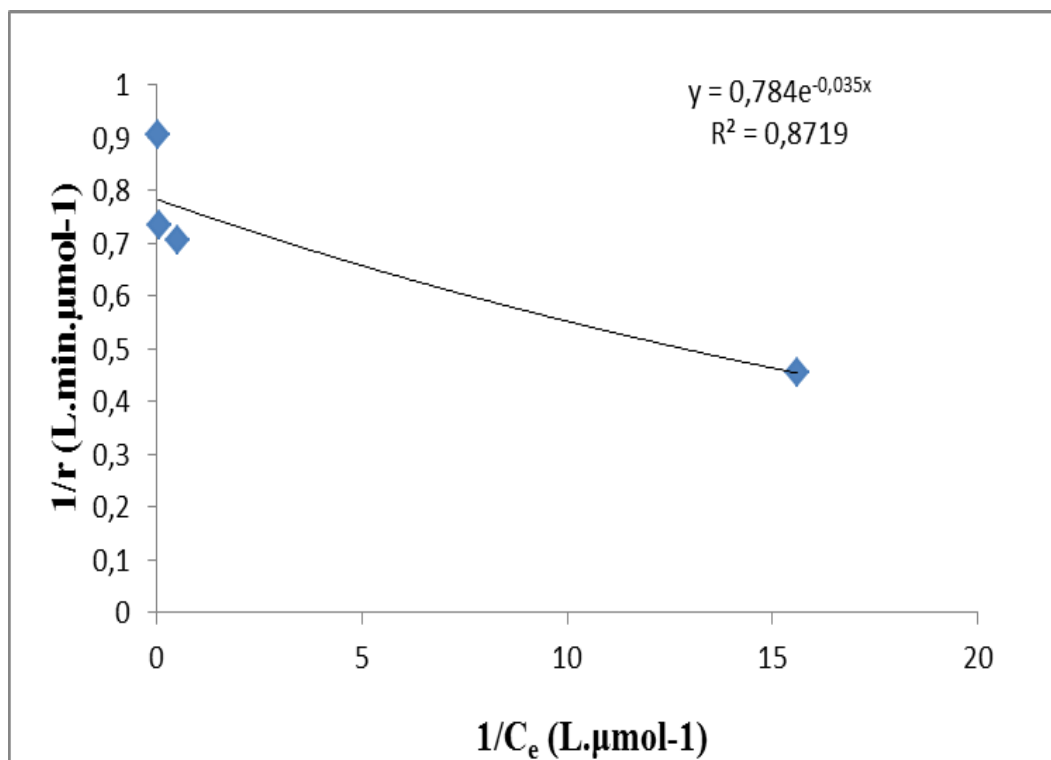


Figure III.13. Vérification du modèle Langmuir-Hinshelwood pour les solutions d'AG25 avec du ZnO synthétisé.

III.6.1. Interprétation des résultats

Les substances qui se fixent sur le ZnO se dégradent sur sa surface et sont désorbées dans la solution. Ceci convient parfaitement aux hypothèses du modèle cinétique de L-H. En effet, ce modèle est utilisé pour décrire la dépendance de la vitesse de réaction observée sur la concentration initiale du soluté. Il a été convenu avec des réserves minimales, que l'application de ce modèle doit se situer parmi les quatre cas suivants [51]:

- (i) les réactions se font entre deux substances adsorbées;
 - (ii) la réaction se produit entre des molécules présents en solutions et les molécules de substrat adsorbées;
 - (iii) la réaction a lieu entre un radical lié à la surface et une molécule de substrat en solution ;
- Et enfin, (iv) la réaction se produit avec les deux espèces en solution.

Dans ce travail on rencontre quasiment toutes les possibilités. La modélisation selon ce modèle est donc approuvée, et l'on peut dire que cette photocatalyse est catégorisée selon la classification de Gile et al. [52].

Les allures courbes de $C = f(t)$ présentent des descendances en exponentiel et le calcul du coefficient R^2 montre bien que les cinétiques sont des pseudos 1^{er} ordre et donc corroborent le fait que k_{L-H} diminue clairement [53].

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail a consisté à définir les conditions optimales de la photodégradation de l'AG25 en présence du semiconducteur ZnO sous ses deux formes, commercialisé et synthétisé au laboratoire par la méthode de précipitation.

Les résultats montrent qu'en absence du catalyseur (rayonnement UV seulement), le taux de dégradation est d'environ 2 % au bout de 60 min d'irradiation, d'où la nécessité de l'intégrer dans le milieu réactionnel.

L'étude de l'effet de différents facteurs influençant la photodégradation, nous a amené aux résultats suivants :

- ✓ Le taux de décoloration diminue en augmentant la concentration initiale du colorant. Par comparaison, le ZnO commercialisé est plus performant car il atteint un taux de dégradation maximale de 97.92 %, alors que le ZnO synthétisé n'atteint que 71.64 %.
- ✓ L'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'AG25 augmente avec l'augmentation de la concentration du ZnO en solution. En effet avec 2 g.L⁻¹ de ZnO synthétisé on arrive à un taux d'élimination de 62.2 %, cette même concentration donne un taux plus élevé (99.12 %) dans le cas du ZnO commercialisé.
- ✓ Le taux d'adsorption de l'AG25 sur le ZnO atteint un minimum pour des pH basiques. Ce taux est de 10.5 % à pH = 10 et 9.1 % à pH = 8 pour le ZnO synthétisé et commercialisé respectivement. Tenant compte du taux d'adsorption minimal et d'un taux de dégradation maximal, le meilleur rendement est noté lors de l'utilisation d'un pH égale à 4 pour les deux catalyseurs (ZnO(C) et ZnO(S)). On note que l'utilisation d'un pH libre (~ 8) de la solution à traiter est favorable pour une bonne dégradation de l'AG25 (avec un taux de 55 %) dans le cas du ZnO commercialisé.
- ✓ En utilisant la lampe UV comme source lumineuse, le taux de décoloration des solutions d'AG25 atteint un maximum au bout de 30 minutes de réaction et il est nettement meilleur dans le cas du ZnO commercialisé (100 %).

Afin de compléter notre travail, nous avons vérifié que le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood décrit bien notre étude.

En effet, d'après nos résultats, la modélisation selon ce modèle est approuvée, et on peut dire que la photocatalyse de dégradation de l'AG25 par le ZnO est catégorisée selon la classification de Gile et al.

Nous avons trouvé que les cinétiques sont des pseudos 1^{er} ordre et donc corroborent le fait que le coefficient d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood (K_{L-H}) diminue clairement.

Références bibliographiques

- [1] N. Nait Merzouk, *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques*. Mémoire de Magister (2014), Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, *Textiles dyes as a source of wastewater contamination, screening of the toxicity and treatment methods*, Journal of Water Sciences 24(3) (2011) 209-238.
- [3] J. Baliti, A. Asnaoui, S. Abouarnadasse, *L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux*. International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering 1(6) (2014) 313-321.
- [4] H. Ben Mansour, L. Latrach Tlemçani, *Are natural food dyes good food additives ?* Phytothérapie 7 (2009) 202-210.
- [5] Tjoon Tow Teng, Ling Wei Low, *Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents*. Advances in Water Treatment and Pollution Prevention (2012) 65-94.
- [6] A. Maghni, *Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structural. Application dans l'élimination de colorants industriels*. Thèse doctorat 3^{ème} Cycle (2020), Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes.
- [7] M. Stolte, M. Vieth, *Fondement histopathologique des modifications de la muqueuse oesophagienne. Ce que l'endoscopiste peut (et doit) voir*. Acta Endoscopica 31 (2001) 125-129.
- [8] N.G. Rakoto, T.H. Nasimiharintsoa, S.N. Andrianaivomanama, *Photo degradation of carbon pollution and violet reactive dye from textile effluent in Antananarivo Madagascar*, Environmental and Water Sciences. Public Health & Territorial Intelligence Journal 4(2) (2020) 376-384.
- [9] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, *Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite*. Journal of Colloid and Interface Science 187 (1997) 338-343.
- [10] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamun, *Removal of paraquat by adsorption on 'waste' Fe (III)/Cr (III) hydroxide: adsorption rates and equilibrium studies*. Pesticide Science 41 (1994) 7-12.
- [11] A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc, *Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents* Journal of Environmental Engineering 110 (1982) 110-115.
- [12] H. Dessoille, J. Scherrer, R. Truhauter, *Précis de médecine du travail*. 5^{ème} Edition Masson (1987) 838-845.
- [13] K.E. Noll, V. Gouranis, W.S. Hou, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers Ed., Inc, USA (1991).
- [14] C.A. Costa, A.E. Rodrigues, *Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface*. Ed., Elsevier Sci. Publiher Compa Amesterdam (1982).
- [15] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, *Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review*. Environment International 30 (2004) 953-971.
- [16] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De heyder, *Pilote-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge*. Journal of Hazardous Materials 98 (2003) 91-106.

- [17] William H. Glaze, Joon-Wun Kang, Douglas H. Chapin, *The chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. The Journal of the International Ozone Association 9(4) (1987) 335-352.
- [18] Daniel H. Janzen, *How to Save Tropical Biodiversity: The National Biodiversity Institute of Costa Rica*. American Entomologist 37(2) (1991) 159-171.
- [19] Cédric Vallet, *Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse : application aux effluents d'élevage porcin*. Thèse de doctorat (2006), Rennes1.
- [20] Gaelle CARRE, *Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants*. Thèse doctorat (2013), Strasbourg.
- [21] B.L. Yuan, X.Z. Li, N. Graham, *Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO₂-UV-O₂ and TiO₂-UV-Fe(VI) systems*. Chemosphere 72(2) (2008) 197-204.
- [22] Aurélie ROSSET, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire*. Thèse doctorat (2017), Université de Perpignan Via Domitia.
- [23] M.V.M. Sarria, *Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment*. These de doctorat (2003), École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [24] J. Jiang, H. Li, L. Zhang, *New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis*. Chemistry A European Journal 18(20) (2012) 6360-6369.
- [25] F. Fdil, *Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales*. Thèse de doctorat (2004), Université de Marne-La-Vallée.
- [26] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi, *Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst*. Dyes and Pigments 75(1) (2007) 246-249.
- [27] N.S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, *Photocatalytic Coatings for Environmental Applications*. Photochemistry and Photobiology 81(2) (2005) 279-290.
- [28] M. Nemiwal, T.C. Zhang, D. Kumar, *Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity*. Science of The Total Environment 767 (2021) 144896.
- [29] P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, *Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)*. Optics and Spectroscopy 111(5) (2011) 776-785.
- [30] Alioune Aidara Diouf, *Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches mince de ZnO épitaxiées sous jets moléculaire et détermination à l'aide du modèle d'Ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques*. Thèse de doctorat (2017), Université Cheikh Anta Diop-Dakar.

- [31] K. Djessas, I. Bouchama, J.L. Gauffier, Z. Ben Ayadi, *Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells*. Thin Solid Films 555 (2014) 28–32.
- [32] M.R. du Merac, H.J. Kleebe, M.M. Müller, *Fifty years of research and development coming to fruition: unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel*, Journal of the American Ceramic Society 96 (11) (2013) 3341-3365.
- [33] F. Yuan, H. Ryu, *Ce-doped YAG phosphor powders prepared by coprecipitation and heterogeneous precipitation*, Materials Science and Engineering: B 107 (2004) 14-18.
- [34] L.B. Kong, Y. Huang, W. Que, T. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. Dong, D. Tang, Carlos P. Bergmann, *Transparent Ceramics*. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Springer International Publishing Switzerland, Porto Alegre, Brazil, (2015) 734 p.
- [35] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, *Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental 72(3-4) (2007) 304–313.
- [36] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, *ZnO: growth, doping & processing*. Materials Today 7 (2004) 34-40.
- [37] M.A. Salem, S.Y. Shaban, S.M. Ismail, *Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunlight*. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering 5(3) (2015) 439-442.
- [38] J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today 53(1) (1999) 115-129.
- [39] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, D. Ibantista-Toled, A.C. Morenecastilla, *Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions*. Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [40] H. Sontheimer, J.C. Crittende, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*. DVGW Forschungsstelle/BunteInstitut, Karlsruhe, (1998) 722p.
- [41] A. Chip, Q.L. Ma, R. Dean Rhue, E. Kennelley, *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. Geoderma 113(1-2) (2003) 77-93.
- [42] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S.D. Lambert, M. Crine, B. Heinrichs, *Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process*, Alexandria Engineering Journal 52(3) (2013) 517-523.
- [43] H.A. Kiwaan, T.M. Atwee, E.A. Azab, A.A. El-Bindary, *Efficient photocatalytic degradation of Acid Red 57 using synthesized ZnO nanowires*. Journal of the Chinese Chemical Society 66(1) (2019) 89-98.
- [44] K. Hustert, R.G. Zepp, *Photocatalytic degradation of selected azo dyes*. Chemosphere, 24(3) (1992) 335-342.

- [45] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis.T.A, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*. Applied Catalysis B 49 (2004) 1–14.
- [46] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan, *A new sintering aid for magnesium aluminate spinel*. Ceramics International 27 (2001) 773–779.
- [47] M.S.T. Goncalves, A.M.F Oliveira-Campos, E.M.M.S. Pinto, P.M.S. Plasencia, M.J.R.P. Queiroz, *Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂*. Chemosphere 39 (1999) 781-786.
- [48] D. Zhao, C. Chen, Y. Wang, W. Ma, J. Zhao, T. Rajh, L. Zang, *Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO₂: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer*. Environmental Science & Technology 42(1) (2007) 308-314.
- [49] Y-C. Chung, Y-C. Chen, *Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO₂ photocatalysis*. Environmental Chemistry Letters 7(4) (2009) 347-352.
- [50] Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, E. Ejakouk, Y. Ait-Ichou, *Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO₂), in aqueous suspension*. Journal of Materials and Environmental Science 7(2) (2016) 671-678.
- [51] D. Wang, *Experimental Conditions for Valid Langmuir-Hinshelwood Kinetics*. Chinese Journal of Catalysis 31(8) (2010) 972-978.
- [52] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of Colloid and Interface Science 47(3) (1974) 755-765.
- [53] Maithaa Karkmaz, *Dégradation photocatalytique de colorants alimentaires dans les eaux usées par le système TiO₂/UV*. Thèse doctorat (2005), Lyon 1.