

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

MOUHOUBI Samra et MOUHOUBI Sara

Thème :

Dégradation photocatalytique du la Rhodamine-B sur des photocatalyseurs à base des pérovskites ZnO, LaZnO₃ et LaNiO₃

Soutenu le 10/10/2021.

Devant le jury composé de :

Présidente	MCA	Mme K. GOUSSOUM
Examinatrice	MCA	Mme T. BELAID
Encadreur	MCA	Mme K. IKKOUR
Co-encadreur	Doctorante	F. BEDHOUCHE

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon dieu, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce mémoire.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse (LPCMC) de l'université de recherche Abderrahmane Mira, Bejaia.

*Nous voudrions exprimer une sincère gratitude au professeur **SOUALAH Aïcène** pour nous avoir accueilli au sein de son équipe. On peut maintenant lui dire quelle a été nos joie de préparer un mémoire sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ce projet.*

*Nous tenons à remercier Mme **IKKOUR Kahina**, Maitre de conférences-A à la Faculté de Technologie, Université A .Mira de Bejaia pour avoir accepté de nous encadrer et de nous diriger ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes. Nous la remercions également pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements. Merci pour ta gentillesse et merci pour tout. Nous tenons aussi à remercier Mlle **BEDHOUCHE Fatima** doctorante au laboratoire (LPCMC) pour sa participation dans la direction de ce mémoire et pour ses discussions, ses conseils et ses orientations.*

*Nos remerciements vont également aux membres du jury **K. GUESSOUM** et **T.BELAID** qui nous font l'honneur d'évaluer ce travail et à tous les enseignants du Département de Génie des Procédés de l'Université A .Mira de Bejaia.*

Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

À mes très chers parents qui m'ont soutenu pendant

*Toute la période de mon travail, ma mère qui a été à mes côtés dans
toutes les circonstances de la vie,*

*Mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de
Me voir devenir ce que je suis aujourd'hui ; que Dieu vous garde pour
nous.*

*A ma chère grand-mère qui m'a aidé en priant, que Dieu prolonge ta
vie.*

A Mon adorable sœur Hadjira que Dieu te protège.

A Mes chers frères Aimad et Wassim, que Dieu vous protège,

*A mes oncles, tante et leurs enfants, Mes cousines et cousins Farida,
Soraya, Samiha et Djamel, Fouad, Athemane, et à toute ma famille.*

À ma binôme Samra et sa famille

*À toutes mes amies Célia, Ryma, Chahinez, Katia Sabah Kahina,
Hassiba et à tous ceux qui me sont chers.*

M. SARA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mon cher père Salem

Ma chère mère Nassima

Pour leur soutien et leur encouragement

A mes frères Halim, Zakari et Sofiane

Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi

A mes très chères sœurs Firouz, Katia et Sabrina

Que le bon dieu vous protège

A mon chère fiancé Toufik Imastourane et sa famille

A ma promotrice Mme IKKOUR Kahina, pour son précieux aide, conseils et ses orientations.

A ma binôme Sara et sa famille

A tous mes cousins

A mes adorables amies Chahinaz, Sabah, Hassiba, Kahina, Katia, Ryma, et Celia

M. SAMRA

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les colorants.....3

I.1.1. Généralités sur les colorants.....3

I.1.2. Définition des colorants3

I.1.3. Classification des colorants.....4

I.1.3.1. Classification chimique.....4

a- Les colorants azoïques.....4

b- Les colorants anathraquinoniques4

c- Les colorants indigoïdes.....5

d- Les colorants xanthènes.....5

e- Les phtalocyanines.....5

f- Les colorants nitrés et nitrosés.....6

g- Les colorants triphénylméthanes.....6

I.1.3.2. Classification tinctoriale.....6

a- Les colorants acides ou anioniques.....7

b- Les colorants basiques ou cationiques.....7

c- Les colorants de cuve7

d- Les colorants directs.....8

e- Les colorants réactifs.....8

f- Les colorants à mordants.....8

g- Les colorants dispersés.....9

I.1.4. Utilisation et application des colorants.....9

I.1.5. Toxicité et impacts.....	9
I.1.5.1. Toxicité sur la santé humaine.....	9
I.1.5.2. Toxicité sur l'environnement.....	9
I.1.6. La Rhodamine B.....	10
I.1.6.1. Caractéristiques physico-chimiques de colorant étudié.....	10
I.1.6.2. Propriétés physico-chimiques de Rhodamine B.....	11
I.1.7. Toxicité de la Rhodamine B.....	11
I.1.9. Procédés de traitements de la pollution organique.....	11
I.2. La photocatalyse.....	12
I.2.1. Les type de la photocatalyse.....	12
I.2.1.1. Photocatalyse en milieu homogène.....	12
I.2.1.2. Photocatalyse en milieu hétérogène.....	12
I.2.2. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène.....	13
I.2.3. Application de la photocatalyse.....	14
I.2.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	14
I.2.5. Les matériaux utilisés en photocatalyse.....	14
I.3. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO).....	16
I.3.2. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	17
I.3.2.1. Propriétés électroniques.....	17
I.3.2.2. Propriétés optiques.....	19
I.3.2.3. Propriété chimiques.....	20
I.3.2.4. Propriétés catalytiques.....	20
I.4. Description de la structure pérovskite ABO₃.....	21
I.4.1. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications.....	23

Chapitre II : Méthodes de synthèses et de caractérisations

II.1. Produits chimique utilisés	25
II.1.1. Catalyseurs.....	25
II.2. Synthèse des photo-catalyseurs	25
II.2.1. Synthèse de catalyseur ZnO.....	25
II.2.2. Synthèse d'une pérovskite massique $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	26
II.3. Description de l'installation photocatalytique	26
II.3.1. Le dispositif expérimental UV.....	26
II.3.2. Procédures expérimentales.....	26
II.3.3. Le dispositif expérimental visible.....	27
II.4. Méthodes d'analyse	28
II.4.1. Spectrophotométrie UV visible.....	28
II.4.2. UV- Visible solide.....	30
II.5. Méthode de caractérisation expérimentaux	31
II.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....	31
II.5.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	32
II.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.5.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	35
II.5.4. Méthode Brunauer-Emett- Teller (BET).....	35
II.6. Spectroscopie de photoluminescence (PL).....	36

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs	38
III.1.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.1.2. Analyse des catalyseurs par (IR).....	39
III.1.3. Analyse catalytique par BET.....	40
III.1.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV- visible (absorbance).....	41

III.1.5. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL).....	42
III.2. Photo-dégradation de la Rhodamine B (Rh B).....	44
III.2.1. Effet des différents paramètres opératoires.....	44
III.2.1.1 Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation du Rh B sur LaZnO ₃ dans l'UV.....	44
III.2.1.2. Effet du PH de la solution sur la photodégradation du Rh B sur La ZnO ₃ et LaNiO ₃ dans l'UV.....	46
III.2.1.3. Effet de la masse du catalyseur LaZnO ₃ dans l'UV.....	49
III.2.1.4. Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du Rh B dans l'UV-visible à PH = 9.....	50
III.2.1.5. Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du Rh B dans le visible à PH=3.....	53
III.2.1.6. Etude de la cinétique de la photodégradation du la Rh B.....	52
Conclusion générale.....	57
Références bibliographique.....	59

A : Absorbance ou densité optique.

BC : Bande de conduction .

BET : Brunauer-Emett-Teller.

BI : Bande Interdite.

BV : Bande de Valence.

R^2 : Coefficient de corrélation.

C : Concentration.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Infrarouge.

K_{app} : Constante de vitesse apparente.

λ : Longueur d'onde (nm).

m : masse.

pH : Potentiel d'hydrogène.

PL : photoluminescence.

POA_S : Procédés d'Oxydation Avancée.

Rh B : Rhodamine B.

SBET : Surface occupée par une molécule de gaz.

T : Température (°C).

UV : Ultra-violet.

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume.

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Formule développée d'azobenzène.....	4
Figure I.2 : Formule développée d'Anthraquinone.....	4
Figure I.3 : Formule développée d'Indigo.....	5
Figure I.4 : Formule développée du Xanthène.....	5
Figure I.5 : Formule développée de la phtalocyanine.....	5
Figure I.6 : Formule développée de 2-Nitrophénol.....	6
Figure I.7 : Formule développée du triphénylméthane.....	6
Figure I.8 : Colorant azoïque.....	7
Figure I.9 : Colorant de cuve.....	8
Figure I.10 : Colorant direct.....	8
Figure I.11 : Colorants à mordant.....	8
Figure I.12 : Structure moléculaire de la Rhodamine B.....	10
Figure I.13 : Principe de la photocatalyse.....	13
Figure I.14 : Domaines d'applications de la photocatalyse.....	14
Figure I.15 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant.....	15
Figure I.16 : Oxyde de zinc sous forme naturelle et sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.....	16
Figure I.17 : Structures cristallines possible de ZnO.....	17
Figure I.18 : Résistivité électrique de film de ZnO pur et de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al).....	18
Figure I.19 :Résistivité électrique des films de ZnO en fonction de la température de recuit.....	19
Figure I.20 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3	21
Figure I.21 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6	22

Chapitre II : Méthodes de synthèses et de caractérisations

Figure II.1 : Montage utilisé pour la dégradation de Rhodamine B.....	26
Figure II.2 : Montage utilisé pour la dégradation de Rhodamine B dans visible	28
Figure II.3 : Schéma dans le trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.....	29
Figure II.4 : Le spectrophotomètre d'absorption liquide utilisé.....	29
Figure II.5 : Les cuves utilisées	30
Figure II.6 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.....	31
Figure II.7 : Solution mère.....	32
Figure II.8 : La courbe d'étalonnage de Rh-B.....	33
Figure II.9 : Appareil DRX utilisé.....	33
Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un spectroscope de photoluminescence.....	35
Figure II.11 : Principe d'absorption et d'émission spontanée.....	36
Figure II.12 : Image du spectroscope de photoluminescence utilisé.....	36

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure III.1 : Diffractogramme de ZnO pur.....	38
Figure III.2 : Diffractogramme des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 700°C pendant 4h.....	39
Figure III.3 : Spectre de l'absorption optique des photocatalyseurs : $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	42
Figure III.4 : Spectre de PL de LaZnO_3 pur et dopé par Nickel $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avant utilisations.....	43
Figure III.5 : Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation du Rh-B sur LaZnO_3 dans l'UV (masse=0,005g).....	44
Figure III.6 : L'évolution du pH_f en fonction de pH_i (Ph_{pzc})	47
Figure III.7 : Effet du pH de la solution sur la photodégradation du Rh-B sur LaZnO_3 dans l'UV (masse=0,005g, C=2,5ppm).....	47
Figure III.8 : LaZnO_3 à PH=9 avant et après 3h dans l'UV.....	48
Figure III.9 : Effet du pH de la solution sur la dégradation du Rh-B sur LaNiO_3 dans l'UV (masse=0,005g ; C=2,5ppm).....	48

Liste des figures

- Figure III.10 :** Effet de la masse du catalyseur LaZnO_3 dans l'UV ($C=2,5\text{ppm}$, $\text{pH}=9$).....49
- Figure III.11 :** Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du la Rh-B dans ((A) Visible et (B) l'UV ; $m=0,01\text{g}$, $C=2.5\text{ppm}$).....51
- Figure III.12 :** Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du la Rh-B dans le Visible à $\text{pH}=3$, $m=0,01\text{g}$; $C=2,5\text{ppm}$53
- Figure III.13 :** Cinétique de dégradation de la Rh-B par ZnO et $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Ni ($x = 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) : (a) irradiation UV et (b) irradiation visible à $\text{pH}=9$; $C=2,5\text{ppm}$; $T=25^\circ\text{C}$).....53
- Figure III.14 :** Cinétique de dégradation du la Rh-B par ZnO et $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Ni ($x=0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) : (a) irradiation UV et (b) irradiation visible à $\text{pH}=3$; $C=2,5\text{ppm}$; $T=25^\circ\text{C}$)... ..57

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableaux I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	3
Tableaux I.2 : Les propriétés de Rhodamine B.....	11
Tableaux I.3 : Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	15
Tableaux I.4 : Quelques propriétés électriques de ZnO.....	18
Tableaux I.5 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite.....	24

Chapitre II : Méthodes de synthèses et de caractérisations

Tableaux II.1 : Caractéristiques de catalyseur.....	25
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableaux III.1 : Surface spécifique et taille des cristallites.....	40
Tableaux III.2 : Pourcentage de dégradation de Rh-B sur LaZnO ₃ à différent concentration	45
Tableaux III.3 : Pourcentage de dégradation de Rh-B sur LaZnO ₃ et LaNiO ₃ à différents pH	49
Tableaux III.4 : Le taux de dégradation de Rh-B sur LaZnO ₃ à différents masse.....	50
Tableaux III.5 : Le taux de dégradation de Rh-B sur la substitution de nickel LaZn _{1-x} Ni _x O ₃	52
Tableaux III.6 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation de la Rh-B sur les différents catalyseurs en lumière UV-Visible à pH=9.....	54
Tableaux III.7 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation de la Rh-B sur les différents catalyseurs en lumière UV-Visible à pH=3.....	55

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus économiques et sociaux, et son besoin par l'homme agrandit parallèlement avec l'augmentation des activités agro-industrielles et le degré de développement.

L'industrialisation des villes ainsi que l'accroissement et la concentration des populations génère une pollution inégalée des cours d'eau à partir du XVIII^e siècle. Les colorants sont considérés parmi les polluants les plus importants et les plus dangereux. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, en particulier dans les industries textiles. Souvent, les substances organiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et les systèmes de traitement d'épuration des eaux ne sont toujours pas suffisamment efficaces pour dégrader entièrement ces molécules ce qui mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre.

Durant ces dernières années, beaucoup de recherches ont porté sur de nouvelles méthodes de traitement des eaux comme les procédés d'oxydation avancés POAs [2]. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules, les plus récalcitrantes, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O. Ces procédés reposent sur la formation de radicaux hydroxyles HO[•] possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [3].

La dégradation photocatalytique peut être considérée comme l'une des technologies prometteuses pour résoudre le problème de pollution des eaux [4]. Au cours de la dernière décennie, la photocatalyse hétérogène a beaucoup retenu l'attention en tant que technologie non conventionnelle de dépollution environnementale en raison de ses avantages tels que l'application des conditions expérimentales douces ; c'est-à-dire la pression atmosphérique et la température ambiante [5].

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes type pérovskites ABO₃. Dans le souci de contribuer à la lutte contre ce danger, nous avons fixé comme objectif, l'étude de la dégradation photocatalytique du colorant à savoir le Rhodamine B (Rh-B) sur des catalyseurs type pérovskites.

Les pérovskites de type ABO_3 sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés catalytiques ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique. Ajouté à cela, la facilité de leurs mises en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèses.

L'inconvénient majeur des catalyseurs de type pérovskites est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement les $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface est reliée surtout à la température de calcination élevée qui dépasse 600°C et à la méthode de préparation. Pour améliorer les propriétés catalytiques de ces solides de la structure prédite, plusieurs modes de synthèse ont été développés, afin de limiter les tailles de particule et l'augmentation de la surface spécifique. Récemment, des travaux de recherches sur ce sujet ont rapporté que la dispersion de l'oxyde mixte de type pérovskite sur un support possédant une grande surface spécifique et une stabilité thermique, permet de réduire le frittage du métal, ce qui permet diminuer l'activité de ces solides [5].

L'objectif de ce présent travail, est la synthèse des catalyseurs à base d'une structure pérovskite ($\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) préparés par la méthode d'auto-combustion et ZnO pur préparé par sol-gel) et leur application pour l'élimination des polluants organiques (la Rhodamine B). Dans le présent travail, l'effet de certains paramètres à savoir, la concentration en catalyseur, la concentration initiale de la Rhodamine B et le pH de la solution a été étudié.

Le présent travail est devisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur : les colorants, en particulier la Rhodamine-B, le principe de la photocatalyse et les propriétés des catalyseurs de type pérovskite et leurs application dans la dégradation de la Rhodamine B.

Le second chapitre de ce manuscrit présente les étapes de synthèse de nos catalyseurs, et le principe des différentes analyses physico-chimiques réalisées (DRX, BET, IR, UV, PL).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et leur discussion.

Enfin, les principaux résultats obtenus dans ce travail seront récapitulés dans une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

Cette partie du travail est consacré à une étude bibliographique sur les polluants organiques, en particulier les colorants, fournir un aperçu sur différentes propriétés de ZnO et de pérovskite ABO_3 , que ce soit ses propriétés cristallines, électriques, optiques et photocatalytique, les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment la photocatalyse hétérogène ont été également abordées.

I.1. Les colorants

I.1.1. Généralités sur les colorants

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques aujourd'hui compte plus de 10.000 colorants. Il a été donc nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom. Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation [6].

I.1.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « Chromophores » qui sont des groupements, tels que : $C=O$, $C=S$, $-C=N$, $-N=N$, $-N=O$, $-NO_2$, les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes. Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes. Ces derniers sont essentiellement les groupes $-NR_2$, $-OH$, $-SH$, $-SO_3H$ et $-COOH$ et quelques-uns de leurs dérivés, possèdent des électrons non liants et les transitions s'impliquent des électrons qui sont responsables de leurs effets. Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la complexité structurale de ces colorants réside dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre [7].

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [8].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-OH$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

I.1.3. Classifications des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

I.1.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [9] :

a- Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont 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'azo benzène (Figure I.1), sont des systèmes aromatiques où pseudo-aromatique liés par un groupe chromophore azo.

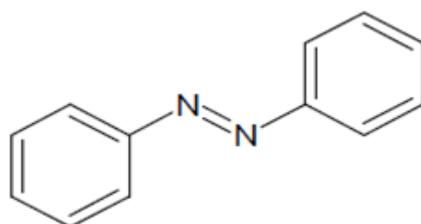


Figure I.1 : Formule développée d'azobenzène.

b- Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine (Figure I.2) [9].

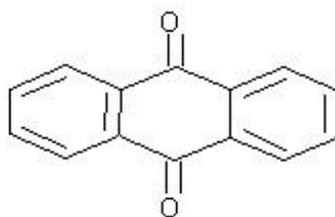


Figure I.2 : Formule développée d'Anthraquinone.

c- Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Figure I.3) [10].

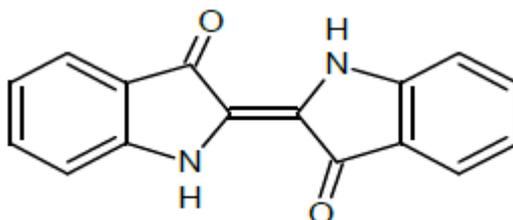


Figure I.3 : Formule développée d'Indigo.

d- Les colorants xanthènes ;

Le xanthène est un composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. (Figure I.4). Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillant et varient du jaune à rose rouge-bleuté tout en passant par le rose. Beaucoup de colorants xanthène peuvent être préparés par condensation des dérivés de l'anhydride phtalique sur les dérivés de la résorcine ou du 3- aminophénol.

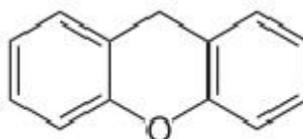


Figure I.4 : Formule développée du Xanthène.

e- Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Différentes couleurs peuvent être créées par différents ions métalliques. Les colorants phtalocyanines ont beaucoup d'importance, en particulier lors de la coloration de matières plastiques (Figure I.5).

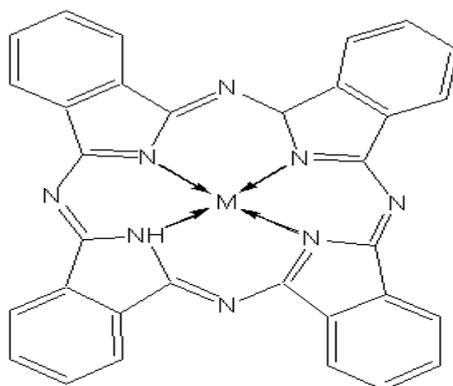


Figure I.5 : Formule développée de la phtalocyanine.

f- Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés (figure I.6) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

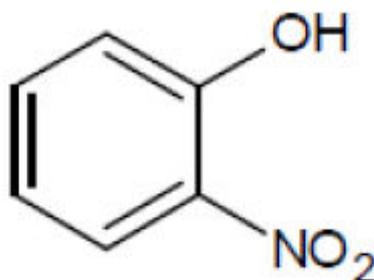


Figure I.6 : Formule développée de 2- Nitrophénol.

g- Les colorants triphénylméthanes :

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (Figure I.7).

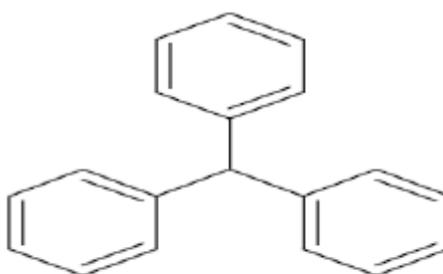


Figure I.7 : Formule développée du triphénylméthane.

I.1.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome [11].

a- Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, 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 groupements amino des fibres textiles [12].

La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

b- Les colorants basiques ou cationiques:

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, ils sont utilisés en teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel (bébés). Ils sont aussi parfois utilisés sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [12].

c- Les colorants de cuve :

Ces types de colorants doivent être réduits en substances incolores ou peu colorés, appelés « leuco-dérivé », en milieu alcalin dans une cuve d'où leur dénomination. Ces substances présentent une grande affinité pour les fibres. Lorsque celles-ci ont été imprégnées. Elles sont abandonnées à l'air où le gaz carbonique neutralise l'alcali et l'oxygène réoxyde lentement le leuco dérivé et par conséquent le colorant est régénéré.

Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques ainsi que les polyamides et ils donnent des teintures très solides. L'indigo est un de colorant de cuve connu depuis long temps [13].

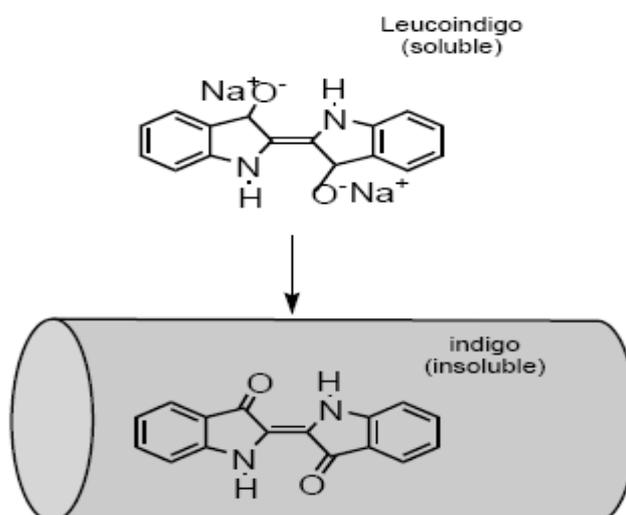


Figure I.8 : Colorant de cuve.

d- Les colorants directs:

Les colorants directs contiennent des charges positives ou négatives électro statiquement 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 [14].

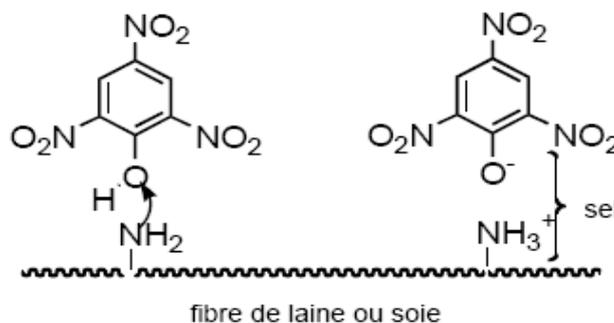


Figure I.9: Colorant direct.

e- Les colorants réactifs :

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres, ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Ces colorants sont solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [9].

f- Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure 10 donne un exemple de colorant mordant [15].

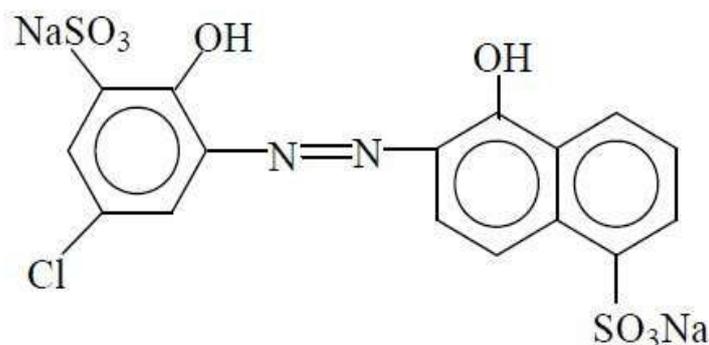


Figure I.10 : Colorant à mordant.

g- Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer par interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals [16].

I.1.4. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [17] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir tel que (textile à usage vestimentaires de décoration, de bâtiment, de transport, textile à des matières plastiques...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour les carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier) ;

I.1.5. Toxicité et impacts

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

I.1.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Les impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [18] :

- Etre mutagènes ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certains enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.1.5.2. Toxicité sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [19]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [20].

I.1.6. La Rhodamine B

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des Xanthène. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre.

I.1.6.1. Caractéristiques physico-chimiques du colorant étudié « Rhodamine B » :

La Rhodamine B est un composé organique colorant (teinture), appartient à la classe des colorants Xanthène (Figure I.8), c'est un colorant cationique qui est très soluble dans l'eau, méthanol et éthanol. La Rhodamine B est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants sont fluorescents et sont ainsi facilement détectables [21]. Les colorants sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence.

Il faut utiliser des verreries en matériels pour la Rhodamine B car elle est sujette à adsorption sur tous les plastiques [22].



Figure I. 12 : Structure chimique de la Rhodamine B.

I.1.6.2. Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B :

Le tableau suivant représente quelques propriétés physico-chimiques de la Rh-B.

Tableau I.2: Les propriétés de la Rhodamine B.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	$479,01 \pm 0,028 \text{ g/mol}$
Propriétés physiques	
T° fusion	210-211°C
Solubilité	50 g / L à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79g /cm ³

I.1.7. Toxicité de la Rhodamine B

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. À l'Etats-Unis la Rh B est classée comme un colorant illégal à cause de sa nature dangereuse. Elle a tendance à la bioaccumulation. Ainsi, si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule.

Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [23].

I.1.9.Procédés de traitement de la pollution organique

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverse et peuvent être biologique physique ou chimique [24]. Dans la littérature, les techniques chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations ; en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées des constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [25]. En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydantes comme l'O₃, H₂O₂, O₂, OH. Ces espèces chimiques sont capable de dégrader jusqu'au stade de minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des polluants organiques [26]. Divers procédés ont été alors utilisées

pour le traitement des polluants organiques, parmi lesquelles viennent les procédés d'oxydation avancés (POAs) qui sont de nos jours les procédés les plus étudiés et utilisés.

I.2. La Photocatalyse

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

La photocatalyse consiste en l'absorption par un semi-conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydoréduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photo génère et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables.

I.2.1. Les types de la photocatalyse :

I.2.1.1. La photocatalyse en milieu homogène

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3 / UV , $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3 / UV , $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés.

I.2.1.2. La photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique les photos réactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur [27].

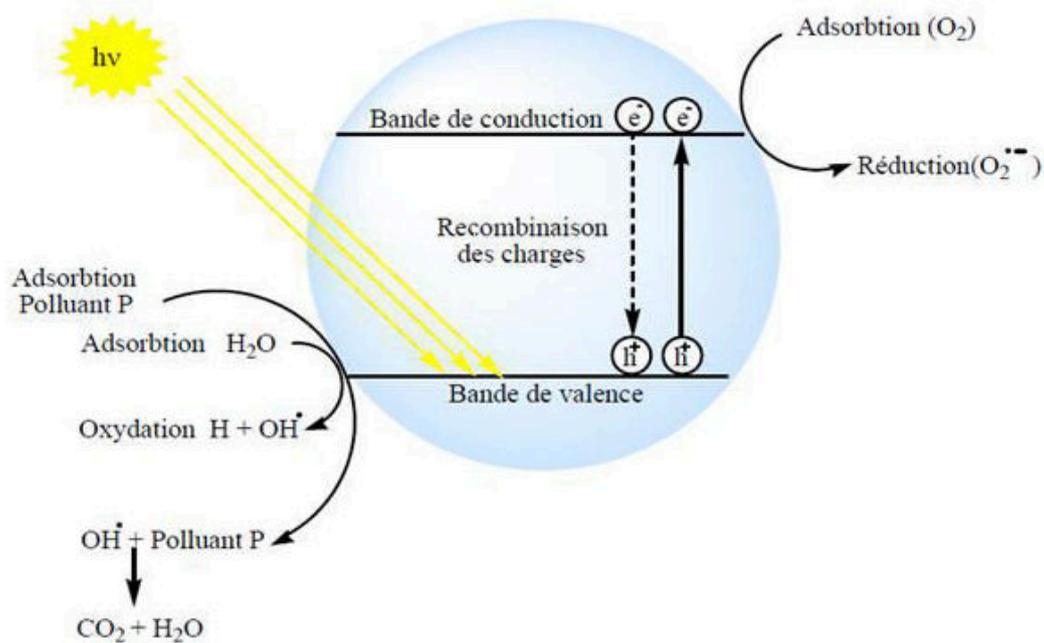


Figure I.13 : Principe générale de la photocatalyse hétérogène.

I.2.2. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photo-catalytique, nous pouvons citer [27] :

- ❖ La présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$...);
- ❖ Le pH de la solution aqueuse ;
- ❖ La concentration en catalyseur ;
- ❖ La concentration initiale en polluant ;
- ❖ Le flux lumineux ;
- ❖ La température ;
- ❖ La présence d'ions en solution.

I.2.3. Domaines d'application de la photocatalyse

- ❖ La photocatalyse trouve de multiples applications selon la Figure (I.14) [28].
- ❖ Dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques ;
- ❖ Dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain;
- ❖ Surfaces dites autonettoyantes : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.
- ❖ Traitement des effluents pharmaceutiques par le procédé photocatalyse hétérogène TiO_2/UV .

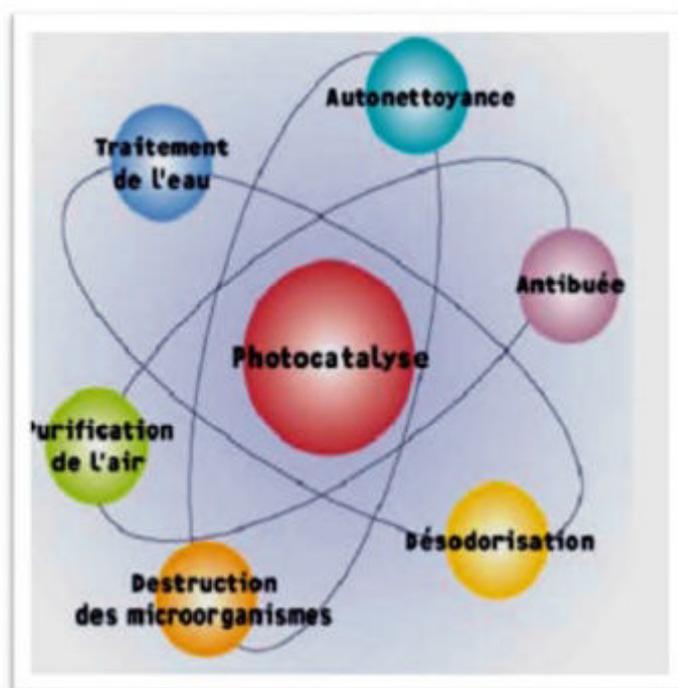


Figure I.14 : Domaines d'applications de la photocatalyse [28].

I.2.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

L'avantage de la catalyse hétérogène réside, entre autres, dans la facilité de récupérer le catalyseur pour le réutiliser. Il y'a d'autres avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ❖ C'est une technologie destructive et non sélective ;
- ❖ Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;
- ❖ Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- ❖ Catalyseur utilisé est non toxique, actif différentes formes physiques, bon marché ;
- ❖ Elle est efficace pour de faible concentration en polluants ;
- ❖ Elle nécessite une faible consommation d'énergie [29].

Comme toute technique, la photocatalyse est limitée par :

- ❖ Limitation par le transfert de masse ;
- ❖ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction ;
- ❖ Colmatage des filtres ;
- ❖ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ;
- ❖ Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique [30 ; 31].

I.2.5. Les matériaux utilisés en photocatalyse

En photocatalyse, le matériau utilisé est un semi-conducteur, à la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite

(BI ou « band gap»). La bande interdite de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, BV) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, BC). La figure I.15 montre que c'est l'énergie (ou largeur) de la bande interdite qui détermine le type de matériau: conducteur, semi-conducteur ou isolant [32].

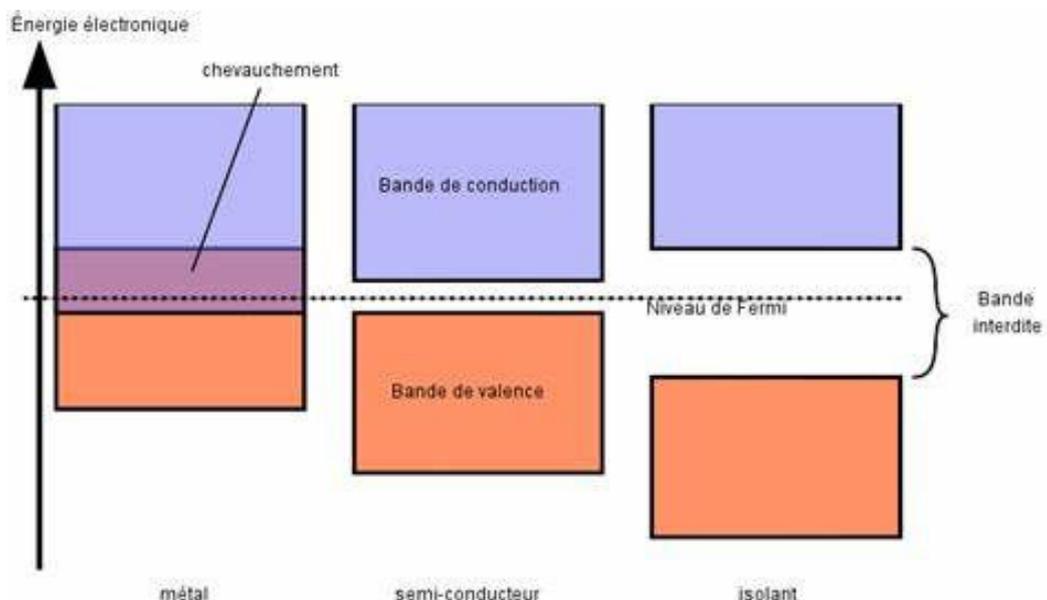


Figure I.15: Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant [32].

Le tableau I.3 regroupe les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs et leurs énergies de bande gap.

Tableau I.3: Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse. [33]

Semi-conducteur	Bande de valence E° (V/ESH)	Bande de conductance E° (V/ESH)	Largeur de la bande interdite (eV)	Bande gap longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

I.3. Généralités sur l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique d'oxygène et de zinc, de formule chimique ZnO. Il peut s'obtenir au laboratoire par calcination de carbonate de zinc ou de nitrate de zinc. Industriellement, un simple chauffage du corps simple métal zinc au rouge, dans un creuset ouvert, donne par réaction exothermique des flocons d'oxyde de zinc, puisque la vapeur de zinc brûle à l'air à une température proche de sa température d'ébullition. L'oxyde de zinc est un composé pouvant cristalliser sous forme wurtzite, blende de zinc ou rocksalt (Figure I.17).

La différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome de zinc place l'oxyde de zinc à la frontière entre semi-conducteur à caractère polaire covalent et semi-conducteur à caractère ionique. La forme wurtzite est largement privilégiée dans les conditions normales de température et pression (Figure I.16 c).

Bien que l'oxyde de zinc présente des propriétés similaires au TiO_2 , il a un potentiel intéressant dans le domaine du visible. L'oxyde de zinc ZnO, est un matériau non toxique et abondant sur terre à l'état naturel (Figure I.16 a et b). Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à β 50 Mt et une production mondiale d'environ 14 Mt/an.



Figure I.16 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et © sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.

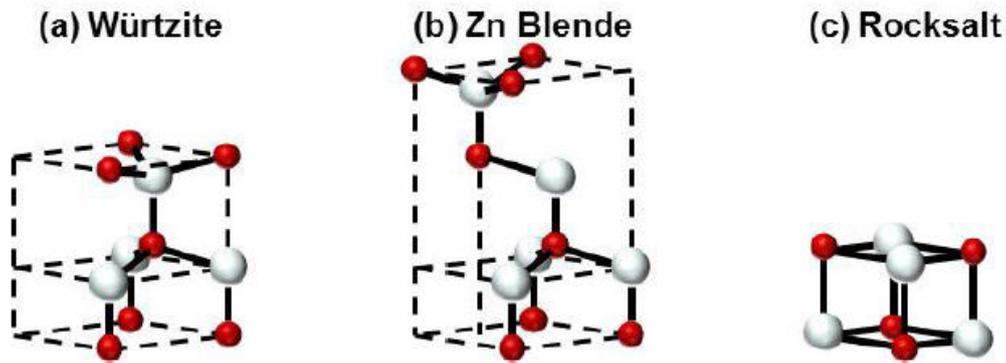
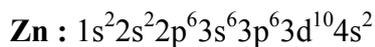
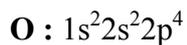


Figure I.17 : Structures cristallines possible du ZnO.

I.3.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO)

I.3.2.1. Propriétés électroniques

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



Lorsque **Zn** et **O** se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur.

La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3,37 eV à la température ambiante. Cette valeur varie avec la température [34 ; 35].

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de **Zn**, de **O** ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zn_i). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques du semi-conducteur. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc...) [36]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO.

Tableau I.4 : Quelques propriétés électriques de ZnO [37].

Nature de la bande interdite	Direct
Largeurs de la bande interdite à 300°K	$3,4 \pm 0,02$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0,28m_0$
Masse effective des trous	$0,6m_0$
Densité d'états dans BC	$3,71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1,16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

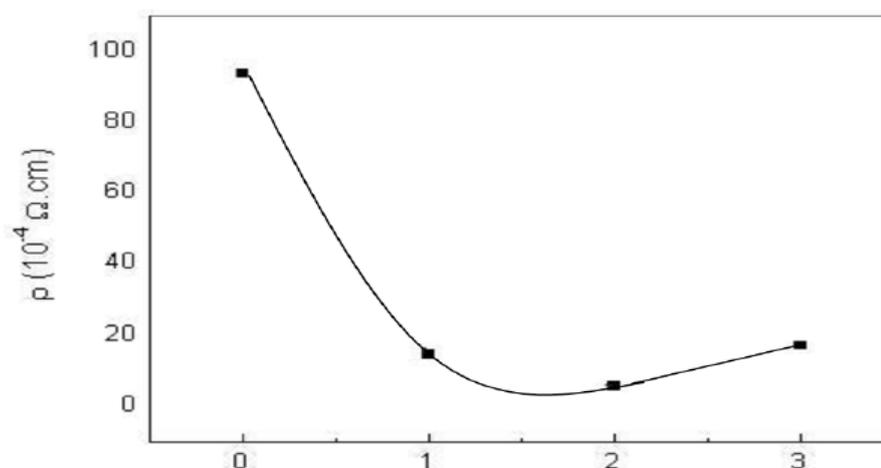
Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [38].

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn_i et lacune d'oxygène V_o , la deuxième est intentionnelle (dopage)).

La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des matériaux. Des chercheurs [39 ; 40 ; 41 ; 42 ; 43] ont montrés que dans le cas des semi-conducteurs, la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de dopage.

Mr. Sahal a étudié la variation de la résistivité des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al) Figure (I.18) [44].

Il a remarqué que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant aluminium et atteint sa valeur minimale à une concentration de 2% d'aluminium, ensuite elle augmente de nouveau Figure (I.19).

**Figure I.18** : Résistivité électrique de film de ZnO pur et de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al) [45].

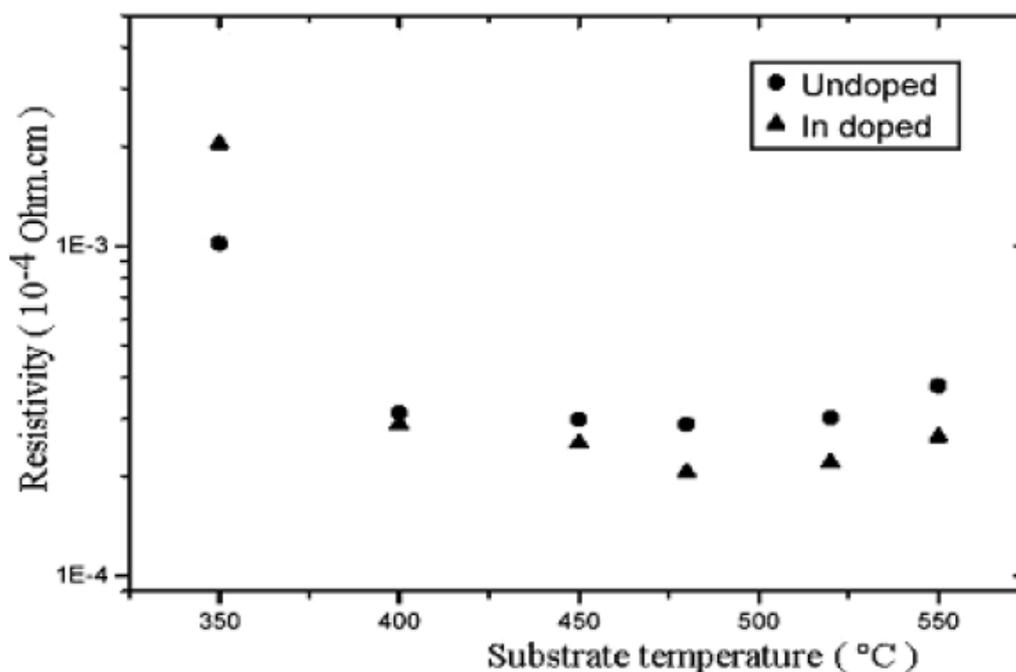


Figure I.19: Résistivités électriques des films de ZnO pur et de ZnO fonction de la température de recuit [46].

I.3.2.2. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice entre 1,7 et 2,2 de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

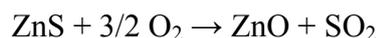
Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs différentes bandes de photoluminescence ont été observées.

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

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

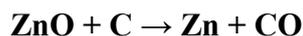
I.3.2.3. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant Blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [47]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



$\Delta H = -445 \text{ kJ/mol}$ de ZnS entre 800 et 1 000 °C

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation industrielle. ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 °C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



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

I.3.2.4. Propriétés catalytiques

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

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

Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre.

Des travaux plus récents étudient des nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux.

L'oxyde de zinc présente un ensemble des propriétés physiques susceptibles d'aboutir à des nombreuses applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique.

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation.

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

I.4. Description de la structure pérovskite ABO_3

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 [47], selon la figure (I.20) avec:

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- O, est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

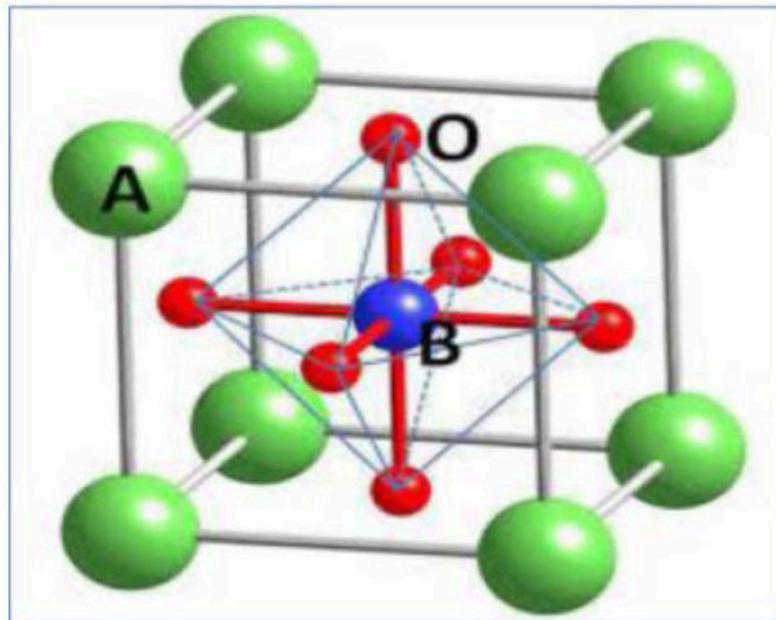


Figure I.20 : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 avec B centre de la maille.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.21) [48].

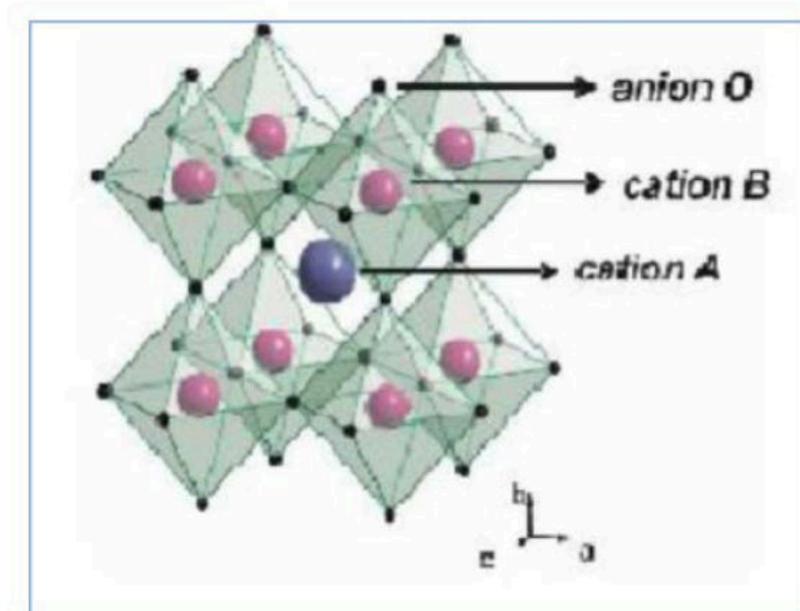


Figure I.21 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- ❖ **Les pérovskites simples** : Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...).
- ❖ **Condition Géométrique** : Goldschmidt [48] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation I.1 :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}}$$

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes:

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$)
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : $BaZrO_3$)
- $0.9 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$)
- $0.8 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : $PbTiO_3$, $GdFeO_3$, $LaMnO_3$)

I.4.1. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

- ❖ **Supraconductivité:** Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- ❖ **Piézoélectricité :** Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.
- ❖ **Catalyseurs :** Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.
- ❖ **Magnétorésistance :** Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- ❖ **Ferroélectricité :** La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO_3 .

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [49]. Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau I.5 [50].

Tableau I.5 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite.

Composition	Propriété physique	Applications
CaTiO ₃	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PdZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézoélectricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi- conducteur	Semi-conducteur
Y _{0.33} Ba _{0.67} CuO ₃	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
(Ln,Sn)CoO ₃	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaInO _{2.5}	Conducteur ionique	Electrolyte en piles à combustible
AMnO ₃	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

Chapitre II

Méthodes de synthèses et de caractérisations

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisations

Ce chapitre décrit la démarche expérimentale des différentes expériences et techniques d'analyses effectuées, à savoir : la diffraction des rayons-X (DRX), adsorption-désorption de l'azote liquide (BET), infrarouge (IR), UV-Visible pour la détermination de l'énergie du gap et l'analyse par spectroscopie de photoluminescence (PL) ainsi que la synthèse des catalyseurs ZnO, préparés par la méthode sol-gel et des catalyseurs de structure pérovskite à base de zinc substitué par le nickel, préparés par la méthode d'auto-combustion.

II.1. Produits chimique utilisés :

II.1.1. Catalyseurs : L'oxyde de zinc (ZnO)

Dans notre étude, nous avons utilisé les catalyseurs ZnO et LaZnO₃ pour le procédé d'oxydation.

Tableau II.1 : Caractéristiques de catalyseur.

Nom	Oxyde de zinc
Formule chimique	ZnO
Masse molaire (g/mole)	81,38
Masse volumique (g/cm ³)	5,6
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
PH en solution aqueuse	8-9
Surface spécifique (m ² /g)	5,05

II.2. Synthèse des photo-catalyseurs

II.2.1. Synthèse de catalyseur ZnO :

Pour la synthèse du ZnO, un large éventail de précurseurs est utilisé tels que le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétylacétonate de zinc et l'acétate de zinc ou les alcoxydes de zinc ou le peroxyde de zinc. Le choix entre un sel métallique et un alcoxyde est généralement défini par la nature du matériau envisagé. Plusieurs protocoles de synthèse sont rapportés pour l'élaboration de nanoparticules par voie sol-gel. Ils sont différents selon les applications visées. Ont introduit un sol d'acétate de zinc dihydraté et de méthanol dans un autoclave à 250 °C pendant 5 heures 30. Pour la synthèse de notre photocatalyseur ZnO pur, nous avons utilisé une masse d'acétate de zinc qui est dissoute dans un volume de méthanol par agitation magnétique à la température ambiante pendant une dizaine de minutes. Une fois la solution devienne homogène, on la verse dans un autoclave. Lorsque les conditions supercritiques sont atteintes, on évacue les solvants présents dans l'autoclave et on le laisse se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante 25°C pendant 24 heures.

II.2.2. Synthèse d'une pérovskite massique $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$:

Les photocatalyseurs type perovskites ont été préparés par la méthode d'auto-combustion, celle-ci consiste à faire dissoudre des nitrates du nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou/et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ d'un pourcentage approprié du métal dans 10 ml d'eau distillée, après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine est ajoutée en tenant compte du rapport $\text{NO}_3/\text{glycine} = 1$; après évaporation à une température de 100°C , un gel sec est obtenu [51]. Par la suite la température est augmentée jusqu'à $T = 300^\circ\text{C}$ pour l'auto-combustion de la glycine, la poudre obtenue est enfin calcinée à $T = 700^\circ\text{C}$ (rampe de température = $3^\circ\text{C}/\text{min}$) pendant 4h.

II.3. Description de l'installation photocatalytique :

II.3.1. Le dispositif expérimental UV :

La dégradation photocatalytique du polluant organique a été réalisée dans un photo réacteur. L'ensemble de la mise en place (réacteur / agitateur / lampe UV de 15 Watts (GERMICIDAL G15T8/7H 15 W) a été mise dans une boîte noir en carton (Figure II.1).



Figure II.1 : Montage utilisé pour la dégradation du la Rhodamine B.

II.3.2. Procédures expérimentales

Une solution de 50 ml de polluant organique Rh B de concentration [2,5 ; 5 ; 10 ; et 15] ppm introduite dans un bécher de 250 ml en présence de 0,01 g des catalyseurs synthétisés.

- A l'aide d'un barreau magnétique la solution est maintenue sous l'agitation à 400 tour/min en obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption de polluant sur catalyseur.

- Pour se faire protéger du rayonnement UV émis, le réacteur doit être recouvert par un film d'aluminium.
- Dès que la lampe UV ou visible est allumée, on déclenche le chronomètre et on prélève des échantillons à chaque $t=30$ min donné pour évaluer la cinétique de dégradation.
- Les échantillons prélevés sont ensuite filtrés par centrifugation dans des tubes en plastique pour une durée de 5 minutes avec une vitesse de 6000 tr/min, pour assurer la séparation de la solution hétérogène de la Rh B/catalyseur. Enfin, les solutions obtenues sont analysées en spectrophotométrie UV/Visible à la longueur d'onde de 556 nm dans le but de déterminer leur concentration en Rh B.

II.3.3. Le dispositif expérimental visible :

- Agitation magnétique ;
- Thermostat avec affichage ;
- Support (tige et porte-douilles) pour 2 digal ;
- Lampe UV 15W + lampe lumière visible 200W (incandescente) ;
- Alimentation électrique des lampes partiellement fixée sur bois et posée sur paille
- Enceinte de rétroéclairage cylindrique en grillage acier et feuilles aluminium, posée sans fixation avec panneau avant (cache) amovible ;
- Sortie latérale pour prélèvement (Egouttoir de seringue fixé sur la gauche et relié à un tube plastique fin plongeant dans le milieu réactionnel) ;
- Interrupteur électrique pour allumage des lampes fixé au bloc d'alimentation ;
- Statifs (deux) supportant les fixations nécessaires (support des lampes, thermostat, etc...) ;
- Protection contre les irradiations UV (toile plastique noir au-dessus de l'enceinte, selon la figure II.2.



Figure II.2 : Montage utilisé pour la dégradation du la Rhodamine B dans visible.

II.4. Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude sont la spectrophotométrie UV-Visible; la spectroscopie infrarouge (IR); Analyse par diffraction des rayons X (DRX), Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET) et spectroscopie de photoluminescence (PL).

II.4.1. Spectrophotométrie UV visible

Le spectrophotomètre permet de suivre la décoloration des solutions et les enregistrés sous formes de spectres.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 200 et 800 nm, désignée par l' « UV-Visible ».

La détermination de l'absorbance des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine Visible, en se basant sur la loi de **BEER LAMBERT** :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité),

I_0 : l'intensité du faisceau de référence,

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon,

ϵ : Coefficients d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

L : Epaisseur de la cellule optique (cm),

C : La concentration du soluté ($mol \cdot L^{-1}$).

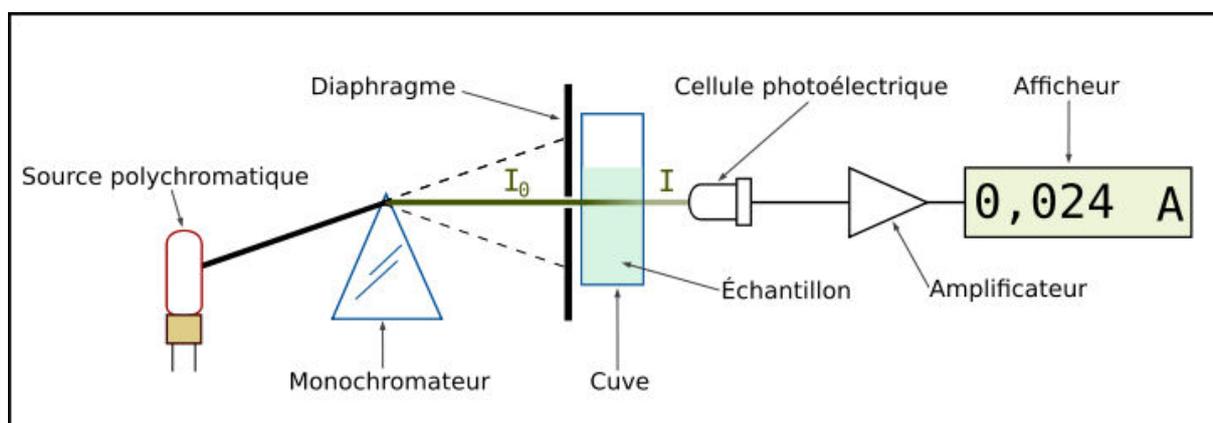


Figure II.3: Schéma dans le trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.



Figure II.4 : Le spectrophotomètre d'absorption liquide utilisé.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisations

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV- et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SpectroScan 50 UV- Vis à la longueur d'onde **556 nm**, en utilisant des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique contenant la solution à traiter.

II.4.2.UV-Visible solide

L'absorbance est l'intensité d'absorption d'une lumière monochromatique par une substance. Le principe de la spectroscopie UV-visible est la transition d'un électron d'une molécule à l'état fondamental vers état excité. Cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme d'un photon. Le spectrophotomètre UV-visible comprend :

- Une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour la mesure dans le spectre visible (lumière poly chromatique) et/ou lumière UV.
- Une lampe UV est généralement de type deutérium (domaine de 195 à 380 nm, durée de vie de la lampe de 1 000 h, par exemple).
- La lampe visible est généralement de type halogène (domaine de 320 à 1 000 nm, durée de vie de 500 h, par exemple).
- Un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser ;
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante ;
- Une cuvette transparente dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuvettes, généralement en plastique ou en quartz (Figure II.5).

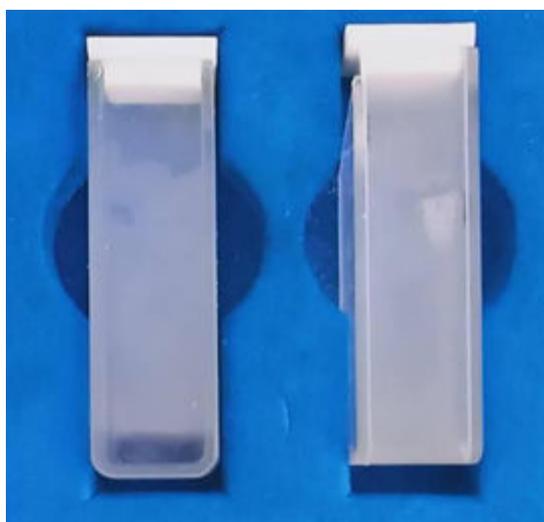


Figure II.5: Les cuves utilisées.

Le schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la figure II.3 [52].

II.5. Méthode de caractérisation expérimentaux :

II.5.1. Analyse par spectrophotométrie UV- Visible :

Avant d'effectuer les études de dégradation de la Rhodamine B, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration. Le spectre UV-Visible de la Rh B est représenté sur la Figure II.6

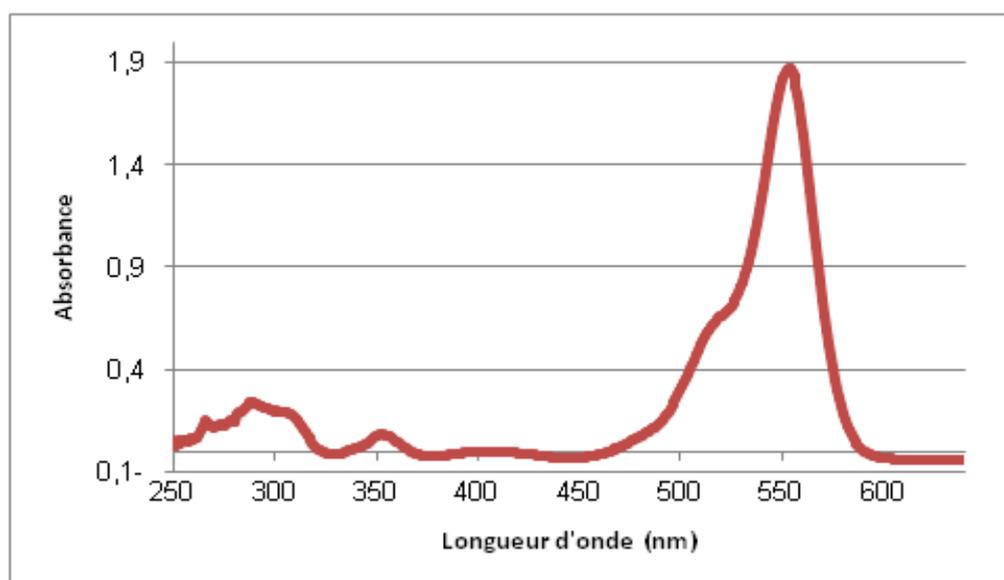


Figure II.6: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

- **Détermination de λ_{\max} :**

Les longueurs d'ondes maximales pour chaque colorant ont été obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Les mesures de λ_{\max} ont été faites avec des solutions de colorants préparées par dilution à partir des solutions mères précédemment obtenues. La valeur de λ_{\max} obtenue si 556 nm.

II.5.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

➤ **Préparation de la solution mère :**

Au départ on prépare $V= 100$ ml de la solution mère de Rhodamine B en pesant $m=10$ mg de ce dernier. La quantité de la Rhodamine B est en suite versée dans une fiole jaugée d'un 100 ml, sous agitation magnétique avec l'eau distillé et sans chauffage pendant 1 heure. La Rhodamine B donne une couleur fluorescent rouge (Figure II.7).



Figure II.7: Solution mère du la Rhodamine B.

➤ **Réalisation la courbe d'étalonnage :**

Pour réaliser la courbe d'étalonnage nous procédons comme suite :

- La courbe d'étalonnage est effectuée à trois valeurs de pH : 3 ; 7 et 9.
- Pour chaque pH on prépare des concentrations différentes de Rhodamine B (2,5 ; 5 ; 10 et 15ppm) puis on mesure leurs absorbances.
- Ensuite on détermine l'équation de la régression linéaire en traçant la courbe d'absorbance en fonction de la concentration du Rhodamine B selon le tableau suivant :

C (mg/L)	A
1	0,2414
2	0,4214
3	0,6195
4	0,8002
5	0,9876
6	1,1788
7	1,3406
8	1,5584

La courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance du la Rhodamine B en fonction de leur concentration a été tracée. La figure II.8 illustre que la linéarité est respectée donc ce domaine de concentration la Rh B respecte la loi de Beer-Lambert.

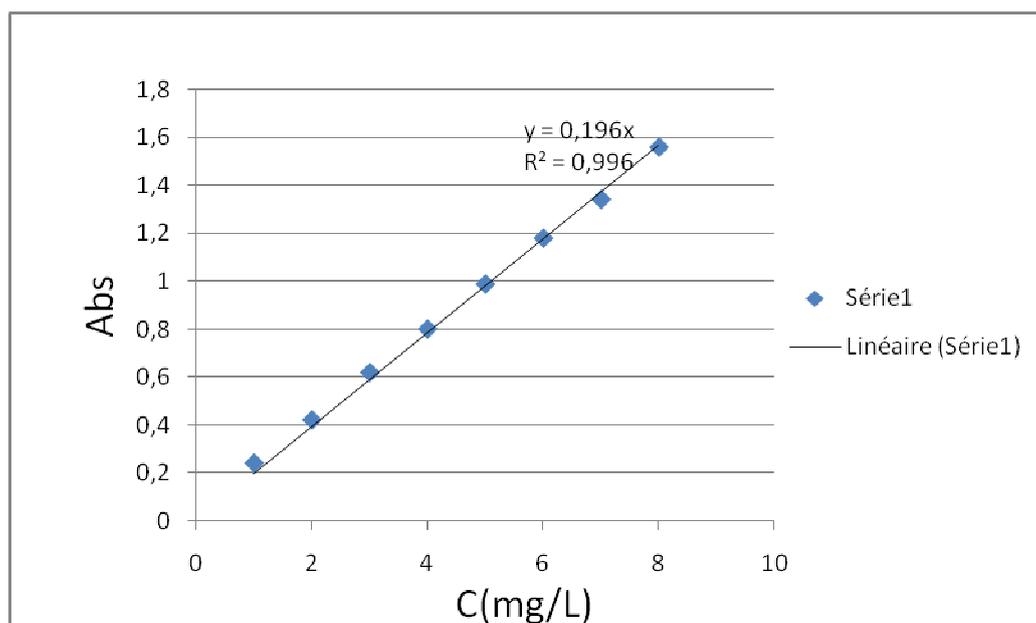


Figure II.8: Courbe d'étalonnage de la Rhodamine B.

II.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

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.

Pour notre étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été recueillis à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre « PHILIPS PW2400 RX » (Eindhoven, Pays-Bas). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle « 2 θ 5-80,004° » avec un pas de 0,021° , selon la figure II.9.



Figure II.9 : Appareil DRX utilisé.

II.5.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Et par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [53].

II.5.4. Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La texture des adsorbants peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et le diamètre de ses pores. La détermination de ces caractéristiques repose sur les courbes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues à 77 K. Le calcul de la surface spécifique se fait par l'exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. La quantité de gaz permettant de couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire exprimée par V_m dans l'équation de BET, permet d'accéder à la surface de l'adsorbant. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots II.2$$

Avec :

- P : Pression de l'azote à l'équilibre (mm Hg) ;
- P_0 : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mm Hg) ;
- V_m : Volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm^3/g) ;
- V_{ads} : Volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné (cm^3) ;
- C : Constante caractéristique du système gaz-solide.

Avec :

- La surface spécifique $S_{BET} = V_m \cdot N$.
- N : Nombre d'Avogadro ;
- SBET : Surface occupée par une molécule de gaz.
- V_m est déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant P/V_{ads} (P_0-P) en fonction de P/P_0 .

II.4 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons. C'est une puissante technique de spectroscopie optique permettant la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Elle sert à étudier la configuration des bandes d'énergies des solides et même leurs niveaux d'impuretés. Le principe de cette technique d'analyse est basé sur l'excitation des électrons du milieu à l'aide d'un rayonnement puis on détecte la lumière émise par ce milieu. L'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique l'intensité émise par le solide est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

On excite les électrons présents dans la bande de valence d'un matériau semi-conducteur en leur apportant de l'énergie, avec un photon de longueur d'onde λ d'énergie supérieure à l'énergie du gap. Les électrons passent donc dans un niveau d'énergie supérieur, ils sont dits « excités ». Cet état n'est pas stable et par conséquent on tend à revenir vers un état d'équilibre, dit « fondamental ». Ce retour à l'équilibre se fait par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ et la recombinaison de l'électron avec la bande de valence [54] comme le montre les figures (10 ;11 ;12).

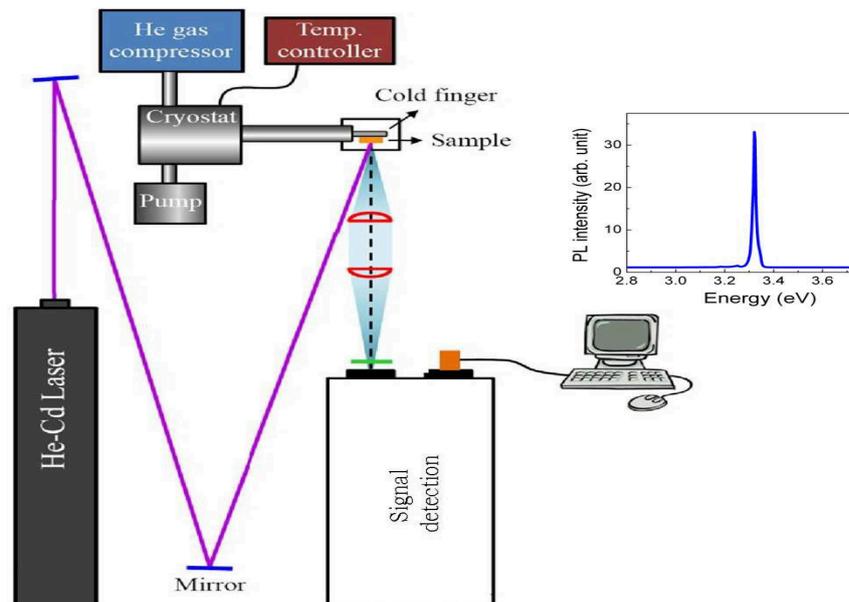


Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de photoluminescence [55].

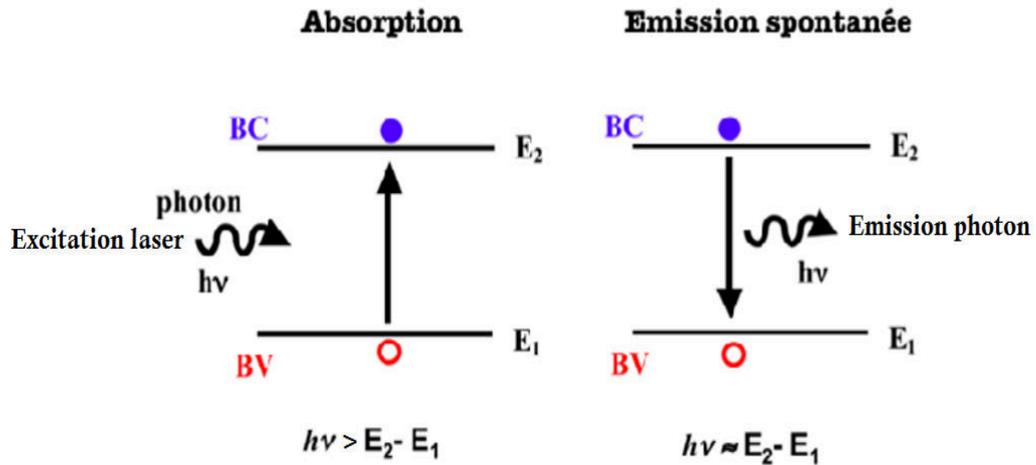


Figure II.11: Principe d'absorption et d'émission spontanée [55].

Dans notre travail nous avons utilisé un spectroscope de photoluminescence de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure (II.12).



Figure II.12 : Image du spectroscope de photoluminescence utilisé.

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous avons caractérisés les matériaux préparés par différentes techniques d'analyse physico-chimique : BET, DRX, PL, UV et IR, puis étudié leurs performances dans la dégradation photocatalytique de $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Nous avons également étudié et optimiser les paramètres influençant la dégradation du colorant par une méthodologie de recherche expérimentale comme la concentration, la masse et le pH.

III.1. Caractérisations physicochimique des catalyseurs

III.1.1. Analyse structurale par diffraction des rayons DRX :

La caractérisation par DRX permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement atomique dans les différentes phases cristallines présentes dans chaque catalyseur. Les résultats sont présentés dans la figure (III.1 et III.2).

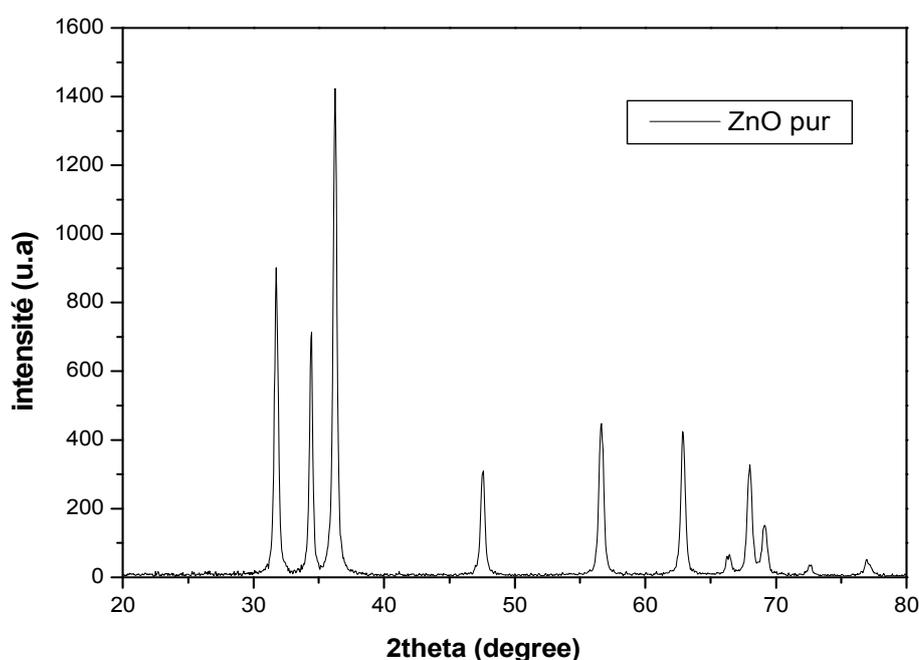


Figure III.1: Diffractogramme de ZnO pur.

Les analyses réalisées par diffraction X du photocatalyseur dans la (figure III.2), montrent que les pics de diffraction sont observés entre 25° et 70° ce qui correspondent à ZnO de structure hexagonale de type wurtzite.

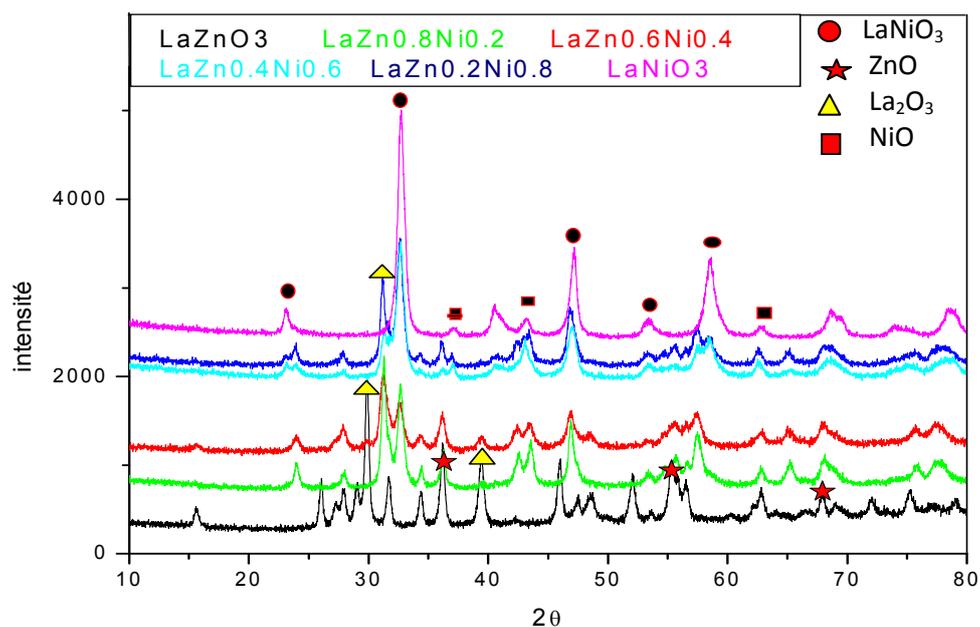


Figure III. 2 : Diffractogrammes des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 700° C pendant 4h.

Les résultats obtenus de diffraction de DRX du catalyseur LaNiO_3 (figure III.2) montrent la formation de la structure cristalline de type pérovskite pure (JCPDF 34-1028), confirmée par des pics caractéristiques situés à $2\theta=32.75^\circ$, $47,306^\circ$ et $58,75^\circ$.

La structure pérovskite est observée aussi pour les catalyseurs substitués $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Cependant, l'intensité des pics correspondant à la pérovskite augmente avec l'augmentation de pourcentage de Ni.

D'après la (figure.III.2), en plus de la structure pérovskite, nous avons enregistré des pics de diffraction situés à $2\theta = 37.25^\circ, 43.28^\circ$ et 62.88° caractéristique de NiO de structure cubique (JCPDF) et $2\theta= 29,08^\circ, 39,47^\circ, 46,05^\circ, 52,09^\circ$ et $55,40^\circ$ qui caractérisent la phase secondaire La_2O_3 de structure hexagonale (JCPDF 5-602).

Pour le catalyseur LaZnO_3 , d'après la (figure III.2), nous avons enregistré la présence des pics caractéristiques de ZnO situés à $2\theta= 36,49^\circ$ et $57,16^\circ$, de structure hexagonale (JCPDF36-1451) en plus des phases pérovskite, La_2O_3 et NiO.

III.1.2. Analyse des catalyseurs par (IR) :

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser chimiquement la surface de nos échantillons. Cette technique d'analyse est basée sur l'absorption du rayonnement

infrarouge par le matériau analysé pour caractériser les matériaux organique et inorganiques. La longueur d'onde absorbée par l'échantillon est une caractéristique des groupes chimiques dans l'échantillon. Les spectres IR est enregistré sous forme de phase solide dans la plage de $(400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse IR des catalyseurs synthétisé montre l'existence d'une bande située à environ 3400 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H due à la présence de quelques traces d'eau (humidité). La vibration d'élongation proportionnée de la liaison C=O est également observée à 1443 cm^{-1} avec une bande à 1585 cm^{-1} assignée à la vibration d'élongation de la liaison C=C due à la présence de différent groupe carbonyle.

Le spectre IR du ZnO à montre également l'existence d'une bande d'absorption entre 400 et 600 cm^{-1} due à l'oscillation de la liaison Zn-O.

Pour les catalyseurs pérovskites, les vibrations combinées (M-O-M) ont enregistré des bandes à $(600 \text{ cm}^{-1} - 680 \text{ cm}^{-1})$. La bande $546 - 489 \text{ cm}^{-1}$ confirme la formation d'une structure pérovskite due à la vibration de la liaison ZnO et Ni-O dans l'octaèdre de ZnO_6 et NiO_6 .

III.1.3. Analyse catalytique par BET :

Pour approfondir et mieux comprendre la texture de nos catalyseurs. L'azote liquide a été absorbé et désorbé. Cette dernière nous permet d'obtenir une zone spécifique mesurée selon la méthode BET. Le tableau III.1 résume les surfaces spécifiques et les tailles de particules de solides $\text{LaNi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ contenant ($x = 0, 0.2 ; 0.8$ et 1) et ZnO.

Tableau III.1 : Surface spécifique et taille des cristallites.

	LaNiO_3	$\text{LaNi}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{LaNi}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_3$	LaZnO_3	ZnO
La surface Spécifique (m^2/g)	20	27	25	31	31
La taille des cristalline (nm)	23	19	20	25	34

A partir des résultats BET, nous avons enregistré une surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur LaNiO_3 . Ce résultat est cohérent avec certaines études de pérovskite préparée selon la méthode d'auto-combustion. L'effet de la substitution partielle de Zn par Ni sur la surface spécifique et la taille des particules est remarquable. La réduction de la surface spécifique

après remplacement du LaZnO_3 par du nickel est passée de $31 \text{ m}^2/\text{g}$ à $25 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{LaZn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ et à $27 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{LaZn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, augmentant en taille jusqu'à 19 nm . Les catalyseurs LaNiO_3 présentent une surface spécifique relativement élevée par rapport à la littérature. La surface spécifique des solides de ZnO est la plus élevée à $31 \text{ m}^2/\text{g}$. La granulométrie calculée par le rapport de Scheller est égale à 34 nm pour le ZnO . Cette taille est réduite par l'insertion de Zn dans la structure pérovskite et varie dans la plage de $34\text{-}25 \text{ nm}$. Le remplacement partiel du Zn par du nickel réduit la taille des particules, allant de $25\text{nm}\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le solide $\text{LaZn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et $25\text{nm}\text{-}19 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{LaZn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. Ce résultat souligne l'état nanométrique de la structure pérovskite et l'efficacité de la substitution partielle de Zn par Ni sur les propriétés texturales et structurales du photocatalyseur.

III.1.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible (absorbance) :

L'activité photocatalytique des catalyseurs dépend de nombreux facteurs, tels que la cristallinité, les propriétés de surface, l'absorption et les propriétés optiques. Les caractéristiques des bandes d'énergie des matériaux photocatalytique sont considérées comme le facteur clé pour déterminer leur activité photocatalytique.

Les propriétés optiques des nanostructures ZnO et pérovskite $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont été caractérisés par la spectrophotométrie UV-Visible dans la plage des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm . Les spectres d'absorption optique sont représentés sur la figure (III.3). Une bande d'absorption est observée au voisinage de 360 nm pour le photocatalyseur ZnO qui est due à l'absorption du ZnO dans l'UV. Pour les nanoparticules $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nous avons enregistré une bande d'absorption à la longueur d'onde environ 500 nm pour LaZnO_3 et à environ $580\text{-}630 \text{ nm}$ pour les photocatalyseurs substitués par le nickel. Ce résultat indique que les photocatalyseurs étudiés présentent une absorption optique typique de la pérovskite de l'UV à 630 nm . Les différentes nanostructures pérovskites ont des capacités d'absorption de la lumière similaires et fortes. Elles présentent une légère différence entre les spectres, ce qui peut être causée par la présence de phases d'impuretés (phase secondaire). Les bords d'absorption s'étendent à la région de la lumière visible, ce qui indique que la poudre de $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ peut absorber de manière marquée la lumière dans la gamme du visible.

Dans les oxydes de type pérovskite, le fort bord d'absorption peut être principalement attribué à l'absorption de la lumière UV attribuée à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction, $\text{O} (2p)$ Ni ou $\text{Zn} (3d)$ [56].

Pour déterminer la largeur du gap optique (bande interdite), on trace les graphes de la seconde dérivée en fonction de la longueur d'onde qu'on représente sur la figure (III.3). D'après les mesures d'absorption, les énergies de bande interdite correspondantes des nanostructures de $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont été trouvées à environ 2,2 eV et 3,3 eV pour ZnO. Par conséquent, les nanostructures pérovskites possèdent des bandes interdites appropriées qui peuvent être activées par la lumière visible pour la décomposition photocatalytique des contaminants organiques. La valeur calculée de la bande interdite présente une légère différence par rapport à la valeur obtenue dans la littérature [57].

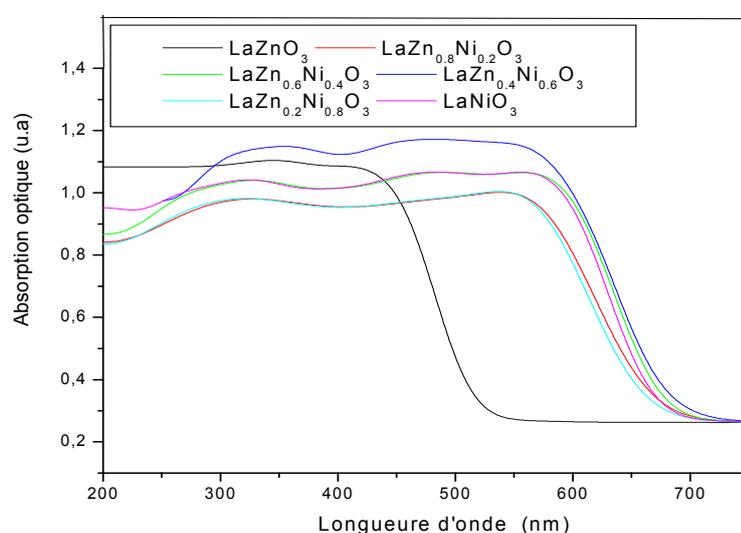


Figure III.3 : Spectres de l'absorption optique des photocatalyseurs : $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

III.1.5. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL) :

Les photocatalyseurs élaborés ont été caractérisés par la spectroscopie photoluminescence (PL) à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Les spectres enregistrés sont représentés sur la figure (III.4). Les spectres sont formés de 2 bandes d'émission : une bande située dans la région UV et l'autre dans le visible. L'émission UV est due à la transition bande-à-bande (gap), l'émission visible est due aux impuretés et au défaut de structure. La bande UV est composée de 2 émissions situées à 388 nm pour LaZnO_3 et 378 nm pour la pérovskite substitué par le Ni attribuées à la transition bande à bande (bande interdite). De point de vue intensité des émissions UV celle-ci est plus importante pour LaZnO_3 due à la présence de la phase ZnO dans la structure et diminue après substitution de LaZnO_3 par le nickel pour atteindre la plus faible valeur pour le catalyseur

LaNiO₃. La bande de l'émission visible est très large et elle est composée de 3 bandes situées aux voisinages de 468 nm (émission bleue), 538 nm (émission verte) et 631-633 nm (émission rouge) pour le reste des catalyseurs. L'émission bleue est plus importante dans le spectre du catalyseur LaZnO₃ et inexistante pour la pérovskite substitué par le nickel. Par contre la bande verte est plus intense pour les catalyseurs contenant le nickel. Par ailleurs l'intensité de l'émission rouge, est plus grande pour le catalyseur LaZnO₃.

L'émission bleue est due aux défauts de surface des cristallites et l'émission verte est due aux lacunes d'oxygène. Par contre l'émission rouge est attribuée aux lacunes en Ni, Zn et La et au défaut de structure. L'absorption de la lumière au-dessus de 400 nm pour les photocatalyseurs, favorise la formation de paires électron-trou photogénérées dans les semi-conducteurs. D'après ces observations, on peut déduire que les pérovskites étudiées sont très riches en défauts de structure et de lacunes d'oxygène ce qui permet d'améliorer leurs propriétés photocatalytiques. Les résultats obtenus par cette technique confirment ceux obtenus par UV-Vis.

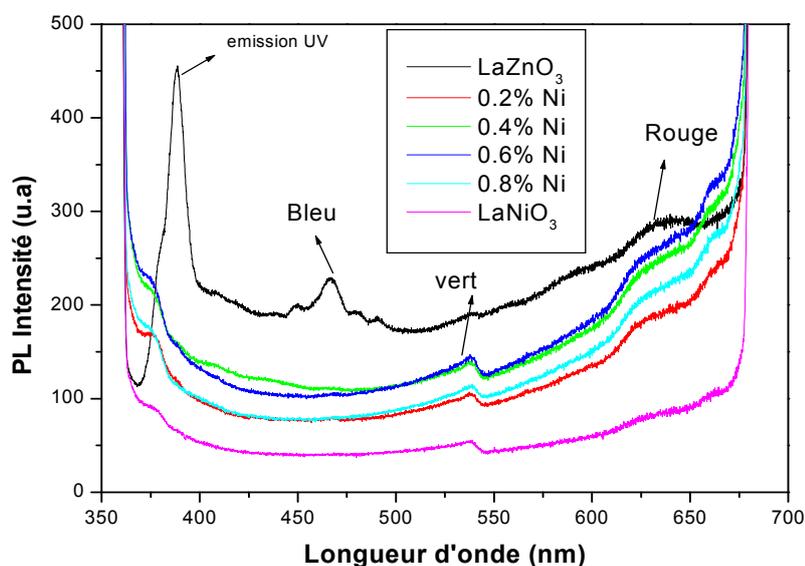


Figure III.4: Spectres de PL de LaZnO₃ pur et dopé par Nickel LaZn_{1-x}Ni_xO₃ avant utilisations.

III.2. Photo-dégradation de la Rhodamine B (Rh B) :

III.2.1. Effet des différents paramètres opératoires :

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à déterminer l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la cinétique de dégradation photocatalytique de la Rhodamine B en solution aqueuse. Cette dégradation a été réalisée par un semi-conducteur (ZnO) et $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ qui joue le rôle d'un photocatalyseur. L'influence de certains paramètres a été examinée à savoir : la concentration du catalyseur, le pH et la masse de catalyseur.

III.2.1.1. Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation du la Rh B sur LaZnO_3 dans l'UV :

Nous avons réalisé des expériences en faisant varier les concentrations en Rh-B : 2,5 ; 5 ; 10 ; et 15 ppm, en fixant la masse du catalyseur à 0,005g. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure (III.5).

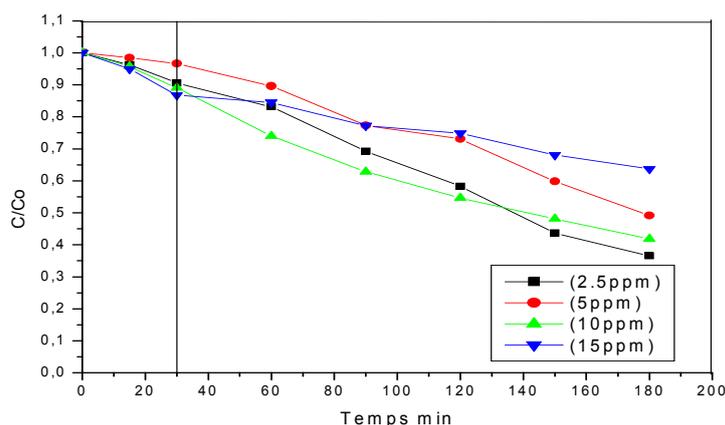


Figure III.5: Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation du la Rh-B sur LaZnO_3 dans l'UV : Masse =0,005g.

- On remarque sur la figure (III.5) que la photodégradation catalytique de la Rh-B est lente avec l'augmentation de la concentration de la Rh-B, ce qui est attribué à la sursaturation de la solution et par conséquent les sites actifs ne sont plus accessibles. Le pourcentage de dégradation passe de 63% pour une concentration de 2,5 ppm et 36% pour une concentration de 15 ppm selon le tableau (III.2).

- Plus la concentration de la Rhodamine B est grande plus la cinétique de dégradation est rapide. La formation des espèces réactives ($\text{OH}\cdot$ et /ou $\text{O}_2^{\cdot-}$) nécessaires pour la dégradation du colorant sur la surface du catalyseur reste constante pour une intensité lumineuse, une quantité de catalyseur et une durée d'irradiation donnée. Par conséquent, à des concentrations élevées, les radicaux hydroxyles disponibles sont insuffisants pour la dégradation du colorant.
- Le meilleur tau de dégradation est obtenu pour une concentration de 2,5 ppm. Ce résultat montre que la photocatalyse est une méthode utilisée à la dégradation de polluants à faibles concentration. Cette concentration sera considérée pour la suite de notre travail.

Le tableau ci-dessous représente le pourcentage de dégradation de la Rhodamine B sur LaZnO_3 .

Tableau III.2 : Pourcentage de dégradation de la Rh-B sur LaZnO_3 à différentes concentrations.

C_0 (ppm)	% de la dégradation sur (LaZnO_3)
2,5	63
5	51
10	58
15	36

Méthode de calcul du pourcentage de dégradation :

$$\% = [(1-C) / C_0] * 100 \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Le pH_{PZC} :

Sur la figure (III.6) nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Le pH_{PZC} est de 9 au-delà de cette valeur de pH ($pH > pH_{PZC}$) pour les photocatalyseurs étudiés, l'adsorption est favorisée beaucoup plus pour les substances organiques chargées positivement (Rh-B), parce que la surface du matériau est chargée négativement. A valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), la surface du catalyseur étant chargée positivement et la substance à éliminée chargée positivement, il y a une répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption. Le pH_{PZC} du catalyseur est basique ($pH=8,2$) ce qui caractérise la meilleur dégradation de la Rh-B, selon la figure (III.6) plus la solution est acide le taux d'élimination du colorant diminue donc le catalyseur favorise le milieu basique. La molécule Rh-B est chargé positivement (cationique) le catalyseur $LaZnO_3$ réagit négativement en milieu basique ce qui améliore sa photodégradation.

Une baisse a été observée à pH acide, qui peut être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les cations et la surface du catalyseur chargés positivement. Lorsque le pH augmente (pH basique), le cation Rh-B peut remplacer les ions à la surface du catalyseur, conduisant à une augmentation de particule adsorbé par le mécanisme d'échange d'ion et donc le taux de dégradation augmente [58].

Une diminution de l'adsorption de la Rh-B à des conditions acides peut être attribuée d'une part à la présence d'un excès d'ions H^+ qui déstabilisent la forme basique du colorant et d'une autre part à une concurrence avec des ions cationiques de colorant [59].

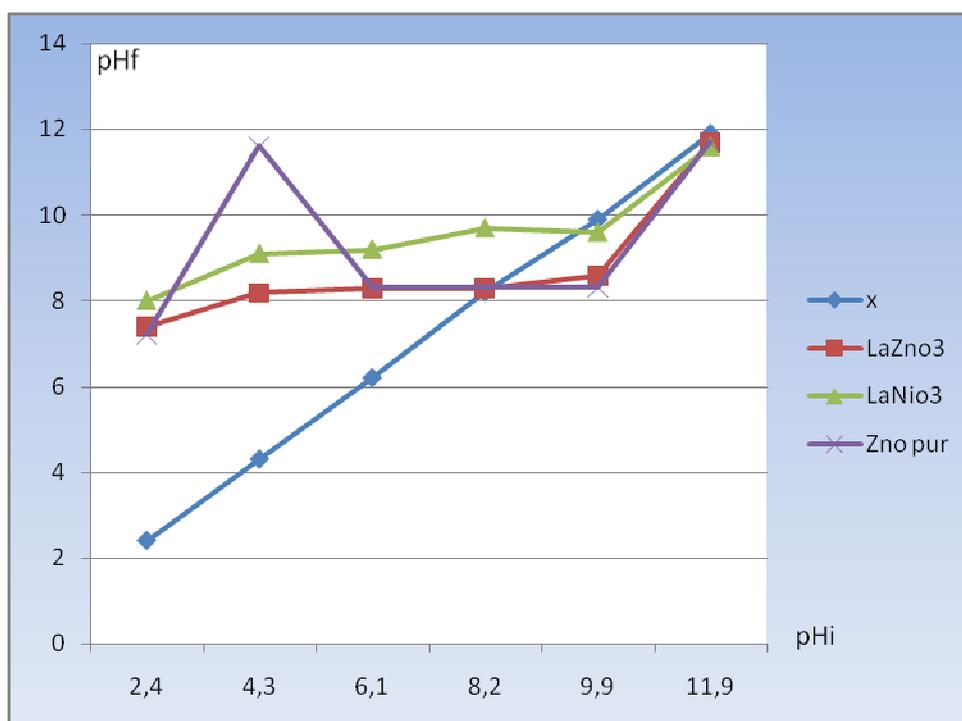


Figure III.6 : L'évolution du pH_f en fonction de pH_i (pH_{PZC}).

III.2.1.2. Effet du pH de la solution sur la photodégradation de la Rh-B dans l'UV:

a- Sur $LaZnO_3$

Vu l'importance du pH dans la photodégradation catalytique de la Rh-B qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme ionique ou forme moléculaire), nous avons étudié son impact sur la photocatalyse de la rhodamine B. Dans cette étude, en plus de l'effet de la concentration, nous avons voulu étudier l'effet du pH, l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques, pour voir l'influence de se dernier nous avons lancé une série d'essais ; ou nous avons fait varier les pH de la solution (acide, neutre, basique) avec les valeurs suivante : 3 ; 4 ; 5 ; 7 ; 8 ; 9 ; 11. La concentration du colorant a été fixée à 2,5 ppm et une masse égale à 0,005g. Nous avons étudié son impact sur la photodégradation de la Rhodamine B. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour le milieu basique et HCl pour le milieu acide. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.7).

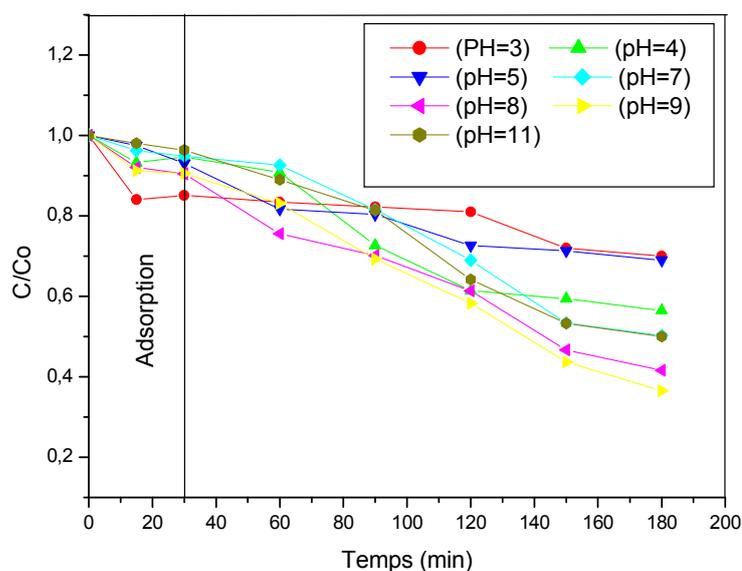


Figure III.7 : Effet du pH de la solution sur la photodégradation du Rh-B sur LaZnO_3 dans l'UV : $m=0,005\text{g}$, $C=2,5\text{ppm}$

- Les résultats illustrés sur la Figure III.6 montrent que la meilleure dégradation de la Rh-B aux pH basique.
- On peut constater que la charge du photocatalyseur est nul à ce pH (pH_{Pzc}) c'est à dire le nombre de charge positive égale aux nombre de charge négative.
- Le rendement d'élimination du la Rh-B à $\text{pH}=9$ est de 63 % pour la Rh-B, Ceci révèle que, dans les conditions opératoires choisies, la photodégradation de la Rh-B est plus efficace à $\text{pH}=9$.



Figure III.8 : LaZnO_3 à $\text{pH}=9$ avant et après 3h dans l'UV.

b- Sur LaNiO_3 :

La figure III.9 montre les résultats obtenus de l'étude de l'effet du pH de la solution sur le LaNiO_3 dans l'UV.

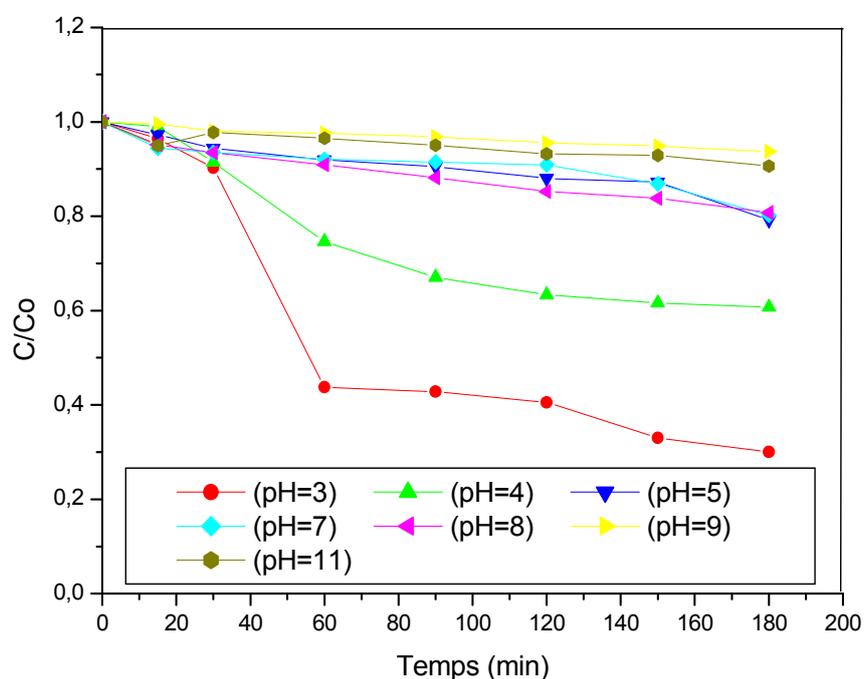


Figure III.9 : Effet du pH de la solution sur la photodégradation du Rh B sur LaNiO_3 dans l'UV : $m=0,005\text{g}$, $C=2,5\text{ppm}$.

D'après la figure (III.9) on remarque que la meilleure dégradation de LaNiO_3 est obtenue à pH acide telle que le taux de dégradation est 70%, ceci révèle que, dans les conditions opératoires choisies la photodégradation du la Rh-B est plus efficace à pH=3. A ce pH le catalyseur est chargé positivement. L'augmentation du taux de dégradation de la Rh-B sur LaNiO_3 est attribuée à l'augmentation de la quantité de colorant adsorbés qui peut être expliquée sur la base d'une diminution de la compétition entre les protons et l'ion Rh-B pour les sites de surface, et par la diminution de la charge de surface positive du catalyseur [60]. Les meilleurs taux de dégradation ont été obtenus à pH=9 pour LaZnO_3 et à pH=3 pour LaNiO_3 , ces deux pH seront retenus pour le reste de notre étude.

Tableaux III.3 : Pourcentage de dégradation de la Rh-B LaNiO_3 et LaZnO_3 à différent pH.

pH	LaNiO_3	LaZnO_3
3	70	30
4	39	43
5	21	31
7	20	49
8	19	58
9	6	63
11	9	50

III.2.1.3. Effet de la masse du catalyseur LaZnO_3 dans l'UV:

Sur la figure III.10 nous avons représenté les résultats obtenus par l'étude de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation de la Rh-B, en faisant varier sa masse entre 5 et 15mg pour une solution de colorant (Rh B) à 2.5 ppm.

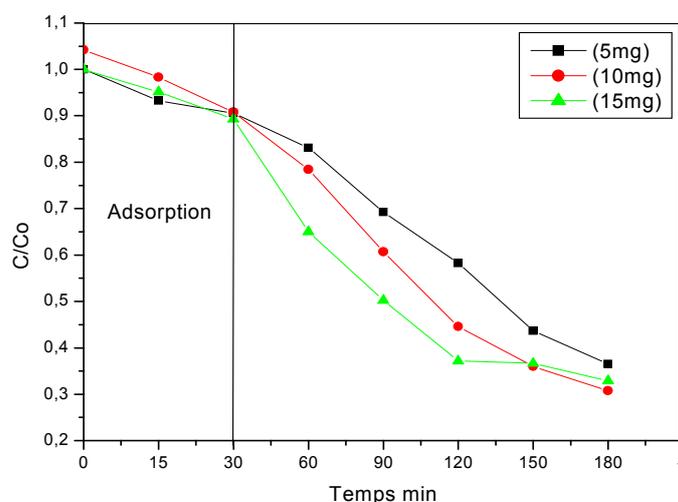


Figure III.10 : Effet de la masse du catalyseur LaZnO_3 dans l'UV: C=2,5ppm ; pH=9.

- Les résultats illustrés sur la Figure III.10 montrent que la quantité du catalyseur était avait une très grande influence sur la dégradation du colorant.
- Le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur, cela peut être dû au fait que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur qui augmente le nombre de sites efficaces et par conséquent conduit une production accrue de radicaux OH^\bullet . La masse optimale du photocatalyseur pour la photodégradation de la Rh-B est de 0,01g. En effet, le nombre de molécules de la Rh-B adsorbées a augmenté en raison d'une augmentation du nombre de particules de photocatalyseur et donc du nombre de sites actifs, entraînant une augmentation de la photodégradation. Lorsque la quantité de photocatalyseur dépasse la quantité optimale, la photodégradation reste stable. Ceci peut être attribué à l'agglomération des particules de photocatalyseur dans la solution.
En se basant sur les résultats obtenus la masse de 0,01g sera retenue pour le reste de notre étude.

Tableau III.4 : Le taux de dégradation de la Rh-B sur LaZnO_3 à différent masse.

La masse (mg)	Le tau de dégradation R(%)
5	63
10	69
15	67

III.2.1.4. Effet de la substitution par le nickel sur la photodegradation du la Rh-B dans l'UV-visible à pH= 9

Les photocatalyseurs ZnO et $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ont été évaluées dans la dégradation de la Rh-B en solution aqueuse (2.5 ppm ; masse =0,01g ; pH = 9 ; T = 25°C) sous irradiation UV-Visible. Les résultats obtenus par cette étude sont représentés dans la figure III.11. Cette figure montre une meilleure dégradation de la Rh-B en présence de ZnO et LaZnO_3 dans l'UV et visible. Le tau de dégradation diminue avec la substitution de Zn par le Ni et passe de 49% pour ZnO et 69 % pour LaZnO_3 à 6% LaNiO_3 .

La substitution de Zn par le Ni fait diminuer l'activité photo-catalytique de nos solides le pourcentage de dégradation en présence de catalyseur $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec % Ni allant de (0 à 1) sont respectivement (69%, 41% ; 38% ; 42% ; 32% ; 6% sous UV) et (52 % ; 38% ; 34% ; 29% ; 25% ; 48% sous lumière visible). Cette diminution d'activité après

substitution par le nickel est due probablement à la diminution de la surface spécifique, donc l'ajout de nickel conduit à une diminution des sites actifs.

Par ailleurs, on remarque que la photodégradation du colorant est presque nulle sur le catalyseur LaNiO_3 pendant toute la durée du test sous la lumière UV, alors que sous irradiation par la lumière visible le cas inverse s'est produit, le pourcentage de dégradation passe de 6% sous UV à 48% sous irradiation à la lumière visible. D'après les résultats obtenus, les catalyseurs riches en nickel ont une meilleure réponse dans la lumière visible que dans la lumière UV. Ce résultat peut être expliqué par le déplacement de la réponse optique dans le domaine du visible pour les catalyseurs riches en nickel comme l'a montré l'analyse par UV-VIS solide et de la spectroscopie de photoluminescence (PL) par la présence de bande d'absorption de forte intensité dans le domaine visible pour ces catalyseurs.

L'activité photocatalytique d'un catalyseur est principalement liée à la position de la bande de valence du photocatalyseur et à la mobilité des porteurs de charges photogénérés.

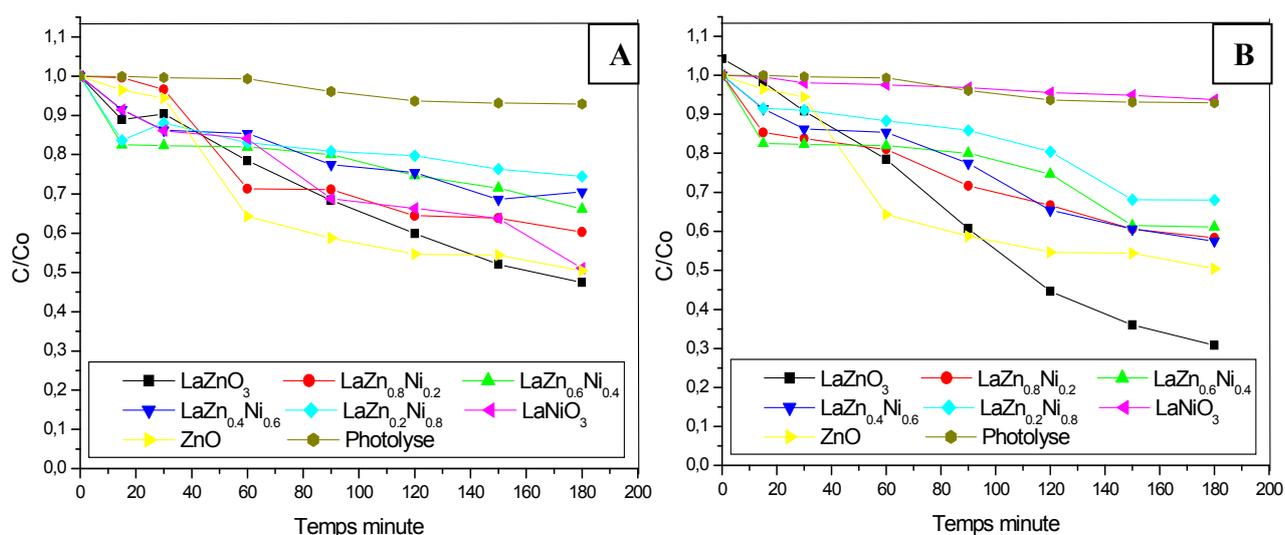


Figure III.11 : Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du la Rh-B dans : (A) Visible et (B) l'UV ; pH= 9 ; m=0,01g, C=2,5ppm

III.2.1.5 : Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du Rh-B dans le visible à pH= 3 :

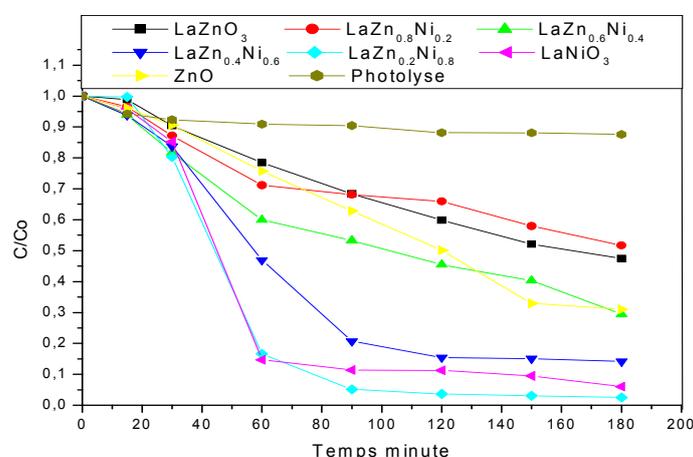


Figure III.12 : Effet de la substitution par le nickel sur la photodégradation du Rh-B dans le visible à pH= 3 ; m=0,01g ; C=2,5ppm.

Les résultats de la photodégradation de la Rh-B sur les catalyseurs $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ sont illustrés sur la figure (III.12).

La substitution partielle de Zn par Ni avec des teneurs en Ni allant de 0 à 1, présente une dégradation photocatalytique de 19 à 55% dans le UV. Par contre sous la lumière visible, le catalyseur $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec %Ni = (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1) possède un taux de dégradation de 48% 70% 86% 97% et 94% respectivement. La substitution de Zn par le Ni fait diminuer l'activité photo-catalytique de nos solides ce qui est due probablement à la diminution de la surface spécifique (tableau III.1) et par conséquent la diminution des sites actifs par l'ajout du nickel. D'après les résultats obtenus, les catalyseurs à base de pérovskite ont une meilleure réponse dans la lumière visible que dans la lumière UV.

D'après cette figure on constat que avec l'augmentation de nickel il ya une amélioration de dégradation du la Rh-B et le meilleur taux de dégradation est le $\text{Ni}_{0,8}$.

Tableaux III.5 : Le tau de dégradation sur la substitution de nickel $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

	pH=3 Visible	pH=9 Visible	pH =9 UV
LaZnO3	26	52	69
Ni _{0.2}	48	38	41
Ni _{0.4}	70	34	38
Ni _{0.6}	86	29	42
Ni _{0.8}	97	25	32
LaNiO ₃	94	48	6
ZnO	69	49	49

III.2.1.6. Étude de la cinétique de la photodégradation du la Rh-B :

Dans la majorité des cas, la cinétique de la dégradation de nombreux polluants organique par la photodégradation, est décrite comme étant celle des réactions de pseudo ordre un avec une vitesse qui a pour équation suivant :

$$V = - dC/dt = K_{app} \cdot C \dots \dots \dots III.2$$

Où :

V : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg /L. min⁻¹) ;

C : Concentration en solution du polluant (mg / L) ;

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

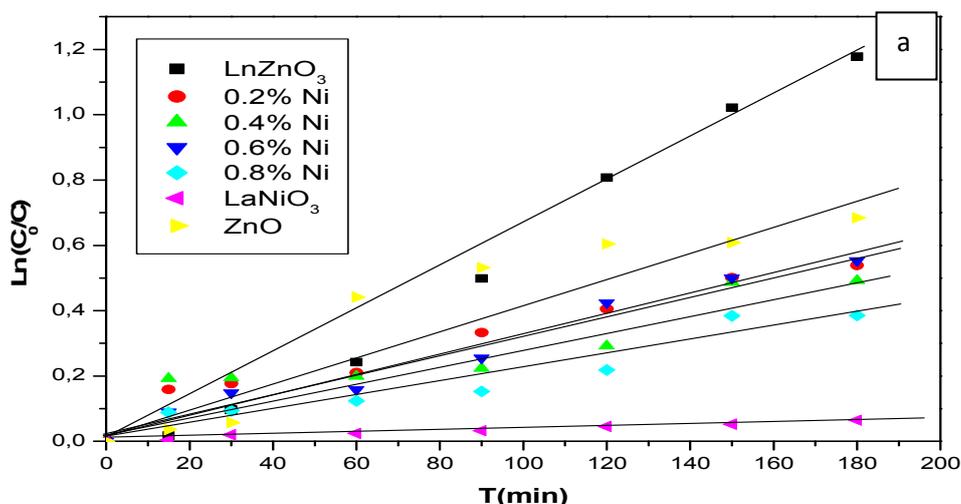
t : Temps d'irradiation (min) ;

L'intégration de cette équation (avec la limitation : C = C₀ quand t =0) aboutit à l'équation suivante :

$$V = \text{Ln} (C_0 / C) = K_{app} \cdot C \dots \dots \dots III.3$$

Les variations de Ln (C₀/C) en fonction du temps d'irradiation sont représentées sur la figure (III.13).

➤ **a- pH=9 :**



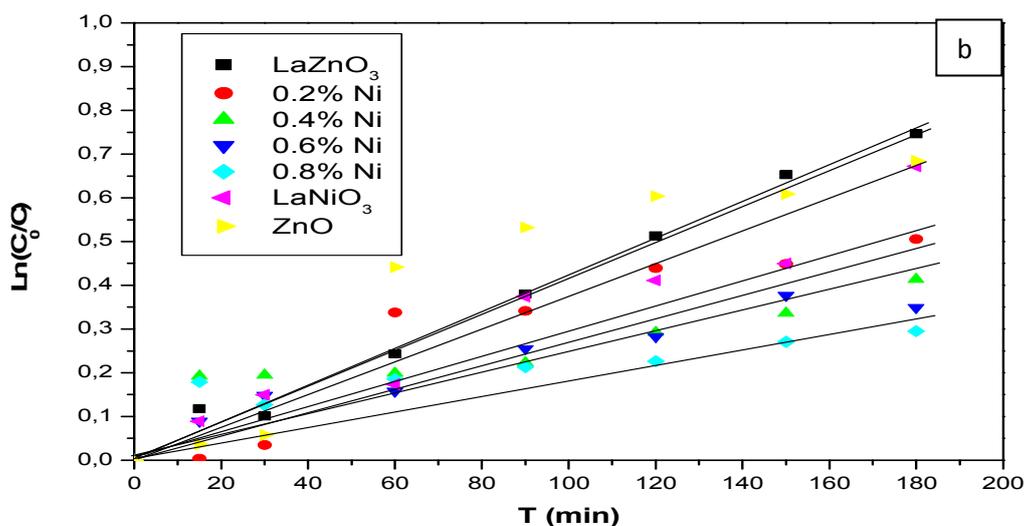


Figure III.13: Cinétique de dégradation de la Rh-B par ZnO et $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Ni ($x= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) : (a) irradiation UV et (b) irradiation visible (pH=9 ; C=2,5 ppm ; T=25°C).

On remarque dans la figure (III.13) que :

- Le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne des lignes droite dont la pente est égale à K_{app} .
- Les pentes de la droite donnent les constantes de vitesse. Les différentes valeurs de ce paramètre sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.6: Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation de la Rh-B sur les différents catalyseurs en lumière UV-Visible à pH=9.

Catalyseur à pH=9	K_{app} (min^{-1})	R^2	K_{app} (min^{-1})	R^2
	UV	UV	Visible	Visible
LaZnO_3	0,006	0,969	0,004	0,991
$\text{LaZn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	0,003	0,906	0,003	0,947
$\text{LaZn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	0,002	0,953	0,002	0,961
$\text{LaZn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$	0,003	0,968	0,002	0,904
$\text{LaZn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_3$	0,002	0,919	0,001	0,936
LaNiO_3	0,000	0,972	0,003	0,955
ZnO	0,004	0,924	0,004	0,924

D'après le tableau, on remarque que les coefficients de corrélation des droite ($\ln(C_0/C) = f(t)$) sont très proches de 1.

➤ à- pH=3 :

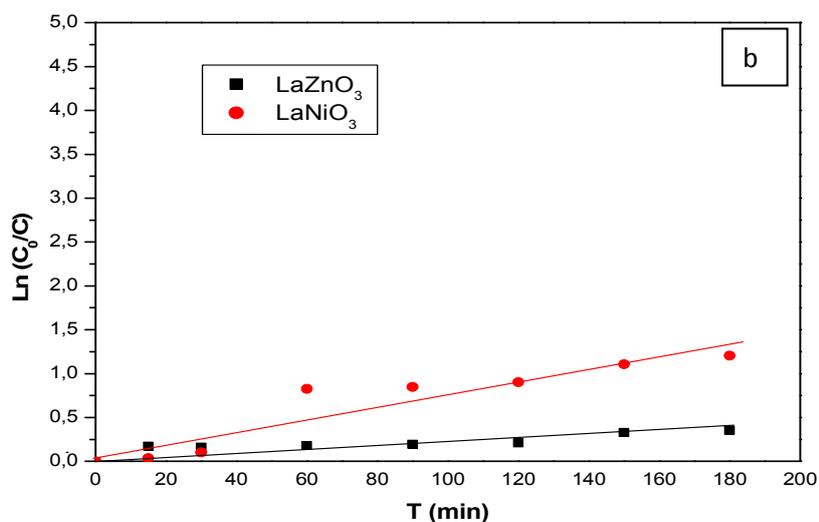
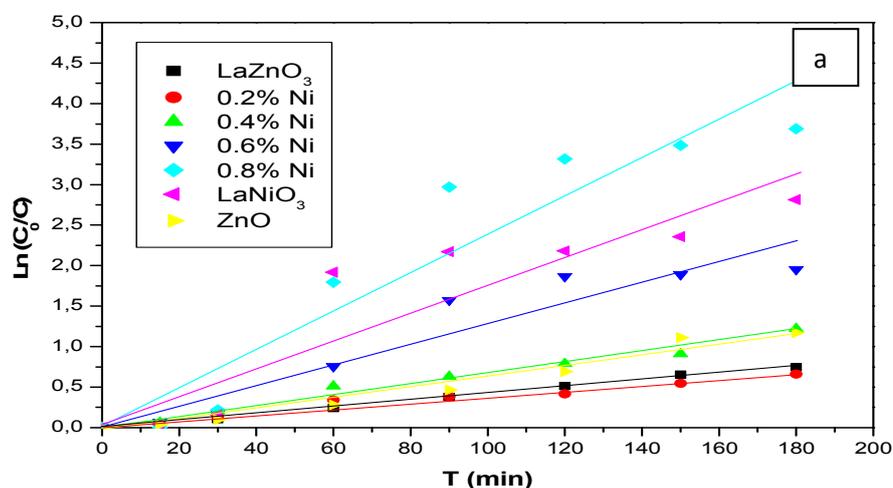


Figure III.14 : Cinétique de dégradation de la Rh-B par ZnO et $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Ni ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) : (a) irradiation UV et (b) irradiation visible (pH=3, C=2.5ppm, T=25).

Tableau III.7 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation de la Rh-B sur les différents catalyseurs en lumière UV-Visible à pH=3.

Catalyseur à pH=3	K_{app} (min^{-1}) UV	R^2 UV	K_{app} (min^{-1}) Visible	R^2 Visible
LaZnO ₃	0,002	0,933	0,004	0,993
LaZn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃	-	-	0,003	0,954
LaZn _{0,6} Ni _{0,4} O ₃	-	-	0,006	0,981
LaZn _{0,4} Ni _{0,6} O ₃	-	-	0,012	0,912
LaZn _{0,2} Ni _{0,8} O ₃	-	-	0,023	0,906
LaNiO ₃	0,007	0,959	0,017	0,926
ZnO	-	-	0,006	0,957

En remarque la valeur de la vitesse de LaNiO₃ est grande par rapport à LaZnO₃ dans le visible par contre dans l'UV c'est le cas inverse.

D'après les résultats de la cinétique, on conclut que la dégradation du colorant sur nos solides suit le model cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Ce résultat suggère que le modèle du premier ordre se révèle le plus adapté pour décrire la photodégradation de la Rh-B par ZnO et LaZn_{1-x}Ni_xO₃. La validité du modèle Langmuir-Hinshelwood confirme que la réaction de photodégradation se produit presque complètement sur la surface du catalyseur.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique de la Rhodamine-B en utilisant comme semi-conducteur un oxyde mixte type pérovskite à base de Zinc substitué par le nickel, en faisant varier une fois la concentration du polluant et une autre fois le pH de la solution ainsi que la masse du catalyseur.

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques (DRX, IR, UV-VIS, PL et BET). Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X , nous a permis de confirmer la formation d'une phase pérovskite pure après substitution de Zn par le nickel avec une diminution de la surface spécifique. L'analyse DRX montre une structure cubique de la pérovskite avec une taille des cristallites qui varie entre 34 et 23 nm.
- L'analyse BET montre que la surface spécifiques des catalyseurs est faible et varie entre 20 et 31 m^2/g .
- L'analyse PL indique la présence d'une bande excitonique intense caractéristique de la pérovskite LaZnO_3 . La présence des bandes d'adsorption dans le domaine du visible a été également enregistré solide attribué aux défauts de structure. La présence de ces bandes d'absorption est confirmé par analyse UV-VIS à transmissions. La présence de cette bande offre à cet oxyde une bonne activité photocatalytique dans le domaine visible.
- La dégradation de la rhodamine B en absence de catalyseur n'a abouti à aucun résultat, même après trois heures sous lumière UV-VIS la présence d'un photocatalyseur est donc indispensable. L'élimination de la Rh-B est donc réalisée en présence des photocatalyseur $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ et ZnO. Plusieurs paramètres ont été étudiés :
- Le taux de dégradation de la Rh-B diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution en Rh-B, ce qui est du probablement à la saturation des sites actif par les

particules du colorant Rh-B. Une concentration de 2,5mg/L de la solution garanti une meilleure dégradation de la Rh-B.

- Un pH de milieu acide (pH=3) accélère l'élimination du colorant pour les conditions expérimentales : [RB]= 2,5mg /L, avec un pourcentage de dégradation plus élevés pour les catalyseurs riche en nickel et passe de 30% pour LaZnO₃ à 70% pour LaNiO₃. Par ailleurs, à pH basique (pH=9) le taux de dégradation est meilleur pour les catalyseurs riches en Zn et passe de 6% pour LaNiO₃ à 63% pour LaZnO₃.
- La dégradation de la Rh-B augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur pour se stabiliser à m=0,01g de catalyseur, au-delà de cette masse la dégradation reste constante. Ce résultat peut être attribué l'accumulation des particules du catalyseur lorsque la masse du catalyseur est grande et par conséquent l'accessibilité aux sites actifs est difficile à partir d'une masse supérieure à 0.01g.
- La photodégradation de la Rh-B en présence de l'oxyde de Zinc est plus importante sous la lumière UV que sous la lumière visible. Le cas inverse est observé pour les oxydes mixte de type pérovskite ABO₃. D'après les résultats obtenus, les catalyseurs riches en nickel ont une meilleure réponse dans la lumière visible que dans la lumière UV. Ce résultat peut être expliqué par le déplacement de la réponse optique dans le domaine du visible pour les catalyseurs riche en nickel comme l'a montré l'analyse UV-VIS solide et la spectroscopie de photoluminescence (PL) par la présence de bande d'absorption de forte intensité dans le domaine visible pour ces catalyseurs.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physico-chimique, Application de ces matériaux pour la dégradation d'autres polluants organiques, la substitution de LaZnO₃ par d'autre métaux.

Références bibliographiques

- [1]: Benaissa Akila , " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [2]: AlaAbdessemed, étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, mémoire de magister, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009
- [3]: N. Lu, Y. Lu, F. Liu, K. Zhao, X. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, H. Qin, J. Zhu, *Chemosphere* 91 (2013) 1266-1272.
- [4]: N. Samira, D. Babak, K. Razieh, M. FerdosKord, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 66 (2017) 178–185.
- [5]: G. Marci, G.-L. Elisa I., P. Leonardo, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (2014) 21-35.
- [6]: ABDELMALEK. F, « plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2003.
- [7]: Tapley, K. N. and Fan, Q. *Chemical analysis of colorants. Chemical Testing of Textiles*, Woodhead Publishing: 2005: p. 270-315.
- [8]: J.A. Kiernan, «Classification and naming of dyes, stains and fuorochromes», *Biotechnic and Histochemistry*, 76 (5,6) (2001) 261-277.
- [9]: Errais, E. 2011, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg.
- [10]: R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris, 1999, pp : 661-679.
- [11]: Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam. P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol* 77, 247-255.
- [12]: C.Marjorie. *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris(1977).
- [13]: Beldjilali .M et Derbal. N, « Elimination du colorant vert benzyl F-2B par hydrotalcite à base de Mg-Al- et échangée au SDS », 2006.
- [14]: W. Lemikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat », université Mouloud Mammeri, TiziOuzou, 2012.
- [15]: E.G. Degremont Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique.
- [16]: Traneg U.K, Suiclan M.T., *water Res.* 23,267-273(1989).
- [17]: H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, O. C. Hansen. *Consumption, use, health and environmental aspects. Survey of azo-colorants in Denmark.* 509, (1998)147-343.
- [18]: Fatima Zahra Saidi., "Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé". Mémoire de magister Université Abou BakrBelkaid Tlemcen, (2013).
- [19]: Fghire R., Elbouhali H., Esshaimi M., Khouhaddo., "Caractérisation d'un Colorant Naturel". Mémoire de licence, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, (2006).
- [20]: KEBICHE O., "Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité

couvertexd'Ain.DJASSER". Thèse de Magister, UniversitéMentouri Constantine, p22-29, (1996).

[21]: Anna-Karin Gustavsson- Emil Sch• uler, Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO₂Nanoparticle Composites [12].shi, j. and l. chen, Determination of rhodamine b in lipsticks by high performance liquidchromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods, 2014. 6: p. 8627.

[22]: Helttunen, K., et al., Interaction of aminomethylatedresorcinarenes with rhodamineB.New Journal of Chemistry, 2009. 33(5): p. 1148.

[23]: J. Shi, L. Chen, Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods 6 (2014) 8627.

[24]: G.P.ATHEBA, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé, l'universite paulverlaine, metz ,2009.

[25]: W.W.Eckenfelder, gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition technique et documentation (la voisier) ; 1965-1982.

[26]: B.TRIFL, traitement des polluants organiques persistants par d'écharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharge glissantes (Glidarc).Analyticalchemistry.Université pierre et Marie Curie-Paris VI ,2012.France.

[27]: Elimination du 2- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre memoire de magistère denouzha bouziane université mentouri de constantine.

[28]: Herrmann, J.M.Elsevier "top cited article". s.l : Catalysis Today 53, 115-129,1999.

[29]: KM Schindler,M,kunst, Charge-carrier dynamic sintain powders,The journal of physique Chemistry 94 (1990) 8222-8226.

[30]: Nicole L., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique etmodélisation, université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).

[31]: A J Dekker Solid State Physics.

[32]: Zidani Leila, "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par PhotocatalyseComparison avec d'autres procédés d'oxydation avancés".Mémoire de Magister, Université de Batna, 2011.

[33]: Parra Cardona S.P., These N° 2470, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).

[34]: Hu-Jie Jin, Min-Jong Song,Choon-Bae Park, A novelphenomenon : p-Type ZnO :Al films deposited on n-Si substrate, Physica B 404 ,1097–1101 , 2009 .

[35]: Marcia C. Neves, Tito Trindade, M. Peres, J. Wang, M.J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles, Materials Science and Engineering C 25 ,654 – 657, 2005.

[36]: K. Mouhli, K. Taraft, élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO: Al par le procédé sol-gel, mémoire DEA, Université de Bejaia, 2010.

[37]: Lekiket Hichem, Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS, Thèse de Magister, Université Constantine 2008.

- [38]: Tayeb Brouri, élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nano fils de ZnO, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, 2011.
- [39]: Pascal Marotel, Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [40]: Young Sung Kim, WeonPil Tai, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol gel process, *Applied Surface Science* 253, 4911–4916, 2007.
- [41]: XuZi-qiang, Deng Hong, Li Yan, Cheng Hang, Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9, 132–135, 2006.
- [42]: Aoudjit Farid, synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6, Thèse Magister, Boumerdes, 2008.
- [43]: H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, K.Y. Tse, H.H. Hng, B.K. Tay, Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique, *Journal of Crystal Growth* 268, 596–601, 2004.
- [44]: T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M. A. Aegerter, Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO : Al sol-gel coatings, *Thin Solid Films* 502, 2006.
- [45]: M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de sol-gel associée au spin coating, *Afrique science* 02 (3), 245-254 ISSN 1813-548X., 2006.
- [46]: J. Kumar Behera, Synthesis and Characterization of ZnOnano-particles, National institute of technology India, 2010.
- [47]: C. Millon, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [48]: V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [49]: Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science & Technology.
- [50]: M.MAHBOUB, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$) ", thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012).
- [51]: F. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes* 6ème édition (2004).
- [52]: Meddouri Malaaz, thèse de doctorat, université de béjaia, (2015).
- [53]: S. Petit, A. Decarreau, D. Righi, *C. R. Geoscience*, 335 (2003) 739.
- [54]: Elseiver. Article chemistry of transition metal oxides.process in solid statechemistry .1988.
- [55]: Larry L.Hench.JK. *West-chemical reviews.ACS publication* 90(1)33-72(1990).
- [56]: M. Popa, J. Frantti and M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 2002, 154–155, 437–445.
- [57]: L.S. Jia, J.J. Li, W.P. Fang, *J. Alloy Compd.* (2009), doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.104.
- [58]: A. Seco, P. Marzal and C. Gabaldon, Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration, *J Separation Scie and Techn*, 34 (1999) 1577-1593.

[59]: I. I. Salame, T.J. Bandosz, Comparison of Surface Features of Wood Based Activated Carbons, *J IndEngChem*, 39 (2000) 301-306.

[60]: A. Seco, P. Marzal and C. Gabaldon, Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration, *J Separation Scie and Techn*, 34 (1999) 1577-1593.

Résumé

Les rejets industriels contenant des produits toxiques sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées. Parmi les effluents aqueux, ceux contenant les colorants. Parmi ces derniers la rhodamine-B qui est utilisée comme un colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits...etc. et dans d'autres vastes domaines, tels que : la biotechnologie et la microbiologie. Mais cette molécule est classée comme un composé cancérigène et présente une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ce type de colorants au maximum admis. Pour cela, une dépollution des eaux est nécessaire en utilisant différentes techniques de dégradation tel que : les procédés d'oxydation avancés (POAs). Dans notre étude nous avons choisi la photocatalyse comme méthode de dégradation des colorants en raison de sa facilité. Le principe de cette méthode repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière.

L'objectif principal de notre thème est d'éliminer par dégradation photocatalytique la Rhodamine -B sur des catalyseurs type pérovskite $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, en variant les paramètres de dégradation comme : le pH, la concentration et la masse, avec un suivi de la cinétique par la spectrophotométrie UV/VIS. Les photocatalyseurs type pérovskites ont été synthétisés par la méthode d'auto-combustion et caractérisés par : DRX, IR, BET, UV-VIS et PL. La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible. Les résultats montrent que la meilleure dégradation est réalisée par les catalyseurs riches en nickel à pH acide et une masse de catalyseur égal à 0.01 g,

Mots clés : Rhodamine B, dégradation, photocatalyse, pérovskite.

Industrial discharges containing toxic products have become very worrying, which has caused widespread awareness and led legislation to be more stringent with regard to the tolerated limits. Among the aqueous effluents, those containing dyes. Among these is rhodamine-B which is used as a tracer dye in water to determine volumes, flow rates, etc. and in other broad fields, such as: biotechnology and microbiology. But this molecule is classified as a carcinogenic compound and exhibits toxicity both towards humans and towards living organisms of the animal and plant kingdoms. Environmental protection requires limiting the content of this type of dyestuff to the maximum permitted. For this, water decontamination is necessary using different degradation techniques such as: advanced oxidation processes (POAs). In our study we chose photocatalysis as the method of degradation of dyes because of its ease. The principle of this method is based on the activation of a semiconductor using the energy provided by light.

The main objective of our theme is to eliminate rhodamine -B by photocatalytic degradation on perovskite catalysts $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, by varying the degradation parameters such as: pH, concentration and mass, with a follow-up of the kinetics by UV / VIS spectrophotometry. Perovskite type photocatalysts were synthesized by the self-combustion method and characterized by: DRX, IR, BET, UV-VIS and PL.

The degradation of this substance was followed by UV / Visible spectrophotometry. The results show that the best degradation is achieved by catalysts rich in nickel at acidic pH and a mass of catalyst equal to 0.01 g.

Key words: Rhodamine B, degradation, photocatalysis, perovskite.