

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTRE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA -Jijel-**



**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE**

**Département de Chimie**

**Mémoire**

**Présenté pour obtenir le diplôme de Master 2**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

**THEME**

**Etude théorique, Caractérisation Physico-chimique et  
Photocatalytique des semi-conducteurs à base de ZnS**

**Par :**

**MADI Fatima**

Soutenu le :13/ 10 / 2020

**Devant le jury**

*Benamira Messaoud*

*MCA Université MSB Jijel*

*Président*

*Khennaoui Badis*

*MCB Université MSB Jijel*

*Encadreur*

*Telmani Khalid*

*MAA Université MSB Jijel*

*Examineur*

**2019/2020**

# Remerciements

*Tout d'abord je remercie le bon dieu de m'avoir accordé la santé, le courage et Surtout la volonté pour réaliser ce modeste travail qui a été élaboré dans le Laboratoire de chimie matériau du département de chimie de la faculté des Sciences exactes de l'université Mohamed seddik ben yahia.*

*Je veux particulièrement remercier mon encadreur KHENNAOUI Badis, qui ma a fait L'honneur d'encadrer mon travail de recherche et qui ma aidées à progresser grâce à ses conseils, directifs, son esprit critique et son soutien tout au long de la réflexion de cette recherche. Grâce à tous ceux qui ont été sincèrement à mes côtés, grâce aussi à leurs conseils utiles et leur soutien moral, j'ai pu réussir mon modeste travail.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à de ce présent mémoire notamment.*

*Je remercie vivement Monsieur Benamira Messaoud, d'avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire.*

*Je remercie également, Monsieur Telmani Khalid, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime également ma gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis ma première année d'étude jusqu'à la fin de mon cycle universitaire.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à toute personne qui m'a aidé de loin ou de près pour réaliser ce travail.*

# *Dédicaces*

## **Je dédie ce modeste travail**

*A mes parents.*

*A mes frères et sœurs : Yassine, Yahia, Hamza, Abd Elfatah Samia, Houria,  
Hayat, Naima, Fatiha et Mouna*

*A toute ma famille Madi*

*A mes amis : Hasna, loubna, Aziza, Ratiba, Amina, Zahira, Karima, Amira et  
Assma*

*Les petites enfants : Imane, Moussa, Djihad et Salah Edine*

*Et a tous qui me connaît de proche ou de loï pour réoussir se travaille.*

*Atout la promotion de master 2.*

**FATIMA**



# Sommaire

# Sommaire

Dédicace

Remerciements

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAU

Introduction générale..... 1

Référence..... 2

## CHAPITRE I : Recherche Bibliographique

I.INTRODUCTION ..... 3

I.1.Traitement des eaux usée ..... 3

I.1.1. Le dégrillage et tamisage ..... 3

I.1.2. La décantation ..... 3

I.1.3. Le traitement biologique ..... 3

I.2.Les différents méthodes de traitement des eaux ..... 4

I.2.1. Le pré-traitement..... 4

I.2.2. La clarification ..... 4

I.2.3. L'affinage..... 5

I.2.4. La désinfection..... 6

I.3.Les procédés d'oxydation avancée ..... 7

I.3.1. Photocatalyse ..... 9

I.3.2. Procédé Fenton ..... 9

I.3.3. L'ozonation catalytique ..... 9

I.3.4. Le plasma froid ..... 9

I.4. Les méthodes d'élaboration de ZnS..... 10

I.4.1 Généralité sur le ZnS ..... 10

I.4.1.1. Structure cristalline de ZnS..... 11

I.4.1.2. Propriétés optiques et électrique ZnS ..... 13

I.4.1 .3. Les avantages de sulfure de zinc..... 13

I.4.2 Les méthode élaboration ..... 13

I.4. 2.1. Voie solide ..... 13

## Listes des figures

---

I.4. 2.2 Voie liquide.....	15
a) Le procédé sol gel .....	16
b) Méthode de Péchiney (gel de citrate).....	18
c) La méthode de Co-précipitation.....	18
d) Synthèse hydrothermale.....	19
I.5.L`utilisation de ZnS dans le domaine des traitements des eaux (procédé d`oxydation avancée).....	20
I.5.1 Les Cellules solaires .....	20
I.5.2 Les Diodes électroluminescentes .....	20
I.5.3 Optoélectroniques dans les régions visibles et UV .....	21
I.5.4 Photo catalyseurs .....	21
I.6.Le dopage de ZnS par Fe .....	22
I.6.1. Définition .....	22
I.6.2. Les type de dopage.....	22
I.6.3. Technologies de dopage.....	22
I.6.4. Applications du dopage.....	24
I.7. Les polluants organiques.....	24
I. 7.1. Polluant organique .....	25
I.7.2 Les polluants organique .....	25
I.7.2.1. Polluants organiques persistants (POP) .....	26
I.7.2.2. Origine de la pollution par les composés organiques persistants .....	27
I.8. Conclusion .....	28
Références.....	29

## Chapitre II : Les Technique de Caractérisation

II. Introduction .....	32
II .1 Diffraction des rayons X(DRX) .....	32
II.1.1. Définition.....	32
II.1.2. Le principe de DRX.....	32
II.1.3. Mesure et appareillage.....	33
II.2. Microscopie électronique (MEB) .....	34
II.2.1. Le principe microscope électronique à balayage (MEB) .....	35
II.2.2 La Microscopie électronique transmission (MET).....	36
II.3. Analyse thermique .....	37
II. 3.1. Analyse thermique différentielle .....	37

## Listes des figures

---

II .3.1.1. Appareillage et mesure .....	37
II. 3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	38
II.4. UV-VIS liquide.....	39
II.4.1 Définition.....	39
II.4.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible.....	39
II.4.3. La loi de Beer-Lambert.....	40
II.4.4. Appareillage.....	41
II.4.5. Applications.....	43
II.4.6. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre .....	43
II.4.7. Energie de gap .....	44
II.5. La surface spécifique et la porosité .....	44
II .5.1. Définition.....	44
II.5.1. 1.Le principe .....	44
II.5.1.2. Préparation de l'échantillon.....	45
II.5.1.3. Détermination de la surface spécifique .....	45
II.5.2. La porosité .....	46
II.5.2.1. Définition.....	46
II.5.2.2. La Mesure de la porosité .....	47
II.5.2.3. Les méthodes de mesure.....	47
III Conclusion.....	47
Référence .....	48
<b>Chapitre III : Résultat et discussion</b>	
III.INTRODUCTION .....	50
III.1. Les application photo catalytique de ZnS dans le domaine photo catalytique .....	50
III.2. Les application photo catalytique.....	50
III.3. Les avantage de la photocatalyse pour traitement de l'air.....	51
III.4. Le spectre DRX et affiche ASTM de ZnS .....	51
III.5. Méthode de détermination le gap.....	53
III.6. Calcul du gap optique et la largeur de bande.....	53
III.7. Méthode d'élaboration de ZnS (Coprécipitation).....	55
Référence.....	56
Conclusion générale .....	57

## LISTES DES FIGURES

### CHAPITRE I : Recherche Bibliographique

Figure I.1. La structure blende de ZnS.....	12
Figure. I.2. Structure wurtzite de ZnS.....	12

### CHAPITRE II : Techniques de Caractérisation

Figure II.1. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) .....	33
Figure II.2. Photographie du diffractomètre Philips PW3710 utilisé pour l'enregistrement des diagrammes DRX.....	34
Figure II.3. Schéma d'un MEB .....	35
Figure II.4 Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission .....	36
Figure II.5. Appareil d'analyse thermique SDT 2960 TA instruments.....	38
Figure II.6. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau .....	40
Figure II.7. Lampe UV .....	42
Figure II.8. Monochromateur à réseau .....	42
Figure II.9. Photomultiplicateur .....	43
Figure 10. Le phénomène de surface spécifique.....	46

### CHAPITRE III : Résultat et discussion

III.1. Méthode d'élaboration de ZnS (Coprécipitation).....	52
Figure III. 2. : Spectres de transmission de sulfure de zinc élaboré à différents temps en fonction de longueur d'onde.....	53
Figure III.3: montre la bande optique interdite pour ZnS à différents temps .....	54



## Liste des Tableaux

### CHAPITRE I : Résultat et discussion

Table I.1.Mécanisme de formation des radicaux dans différents POA.....	8
Table I.2.regroupe les principaux résultats issus de la littérature et montre les principaux avantages et limitations des différents procédés .....	10
Table I.3. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre décembre 2005 et 2006... ..	27



# **Introduction**

# Introduction générale

Les recherches sur le semi-conducteur suscitent de plus en plus d'intérêt en raison de leurs propriétés optiques et électriques uniques. Parmi ces nouveaux matériaux, le sulfure de zinc en tant que semi-conducteur IIB-VIA à large gap, par conséquent transparent. Ce matériau présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications, important a été longuement étudié en raison de son large spectre d'applications potentielles telles que les catalyseurs [1-2], les tubes cathodiques [3,4], les diodes électroluminescentes (LED) [5,6]. Il peut également être utilisé aussi comme modulateur électro- optique, transistors à effet de champ ou détecteur [7].

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur Apport est d'une grande importance, dans les problèmes environnementaux. Ils trouvent aujourd'hui une place de choix dans les applications pour les énergies renouvelables non polluantes comme les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, mais aussi en chimie verte pour les applications de dépollution grâce à leurs propriétés photo catalytique [8,9].

Les semi-conducteurs sont des matériaux caractérisés par des propriétés électriques situées entre celles des métaux conducteurs et celles des isolants. Ils sont aussi considérés comme des matériaux isolants à bande interdite suffisamment faible pour permettre à une toute petite excitation, par exemple un photon, de peupler la bande de conduction. Selon la largeur de la bande interdite, leurs domaines d'application sont divers. Parmi les applications des semi-conducteurs à bande interdite étroite ( $E_g 1,0 \text{ eV}$ ), le domaine de l'optoélectronique comme des détecteurs dans la gamme infrarouge tel que le sulfure de plomb ( $\text{PbS}$ ,  $E_g = 0,41 \text{ eV}$ ). Pour les semi-conducteurs à large bande interdite ( $E_g 1,0 \text{ eV}$ ) et en plus de leurs applications comme détecteurs dans le visible et l'ultraviolet, ils sont utilisés dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire. Un semi-conducteur est caractérisé par trois principales bandes, la bande de conduction des électrons, la bande interdite de largeur  $E_g$  appelée aussi « gap » et la bande de valence.

L'objectif de ce travail est d'améliorer leurs propriétés physique-chimique et photocatalytique des semi-conducteurs. Ce travaille contient trois chapitres :

## Introduction générale

---

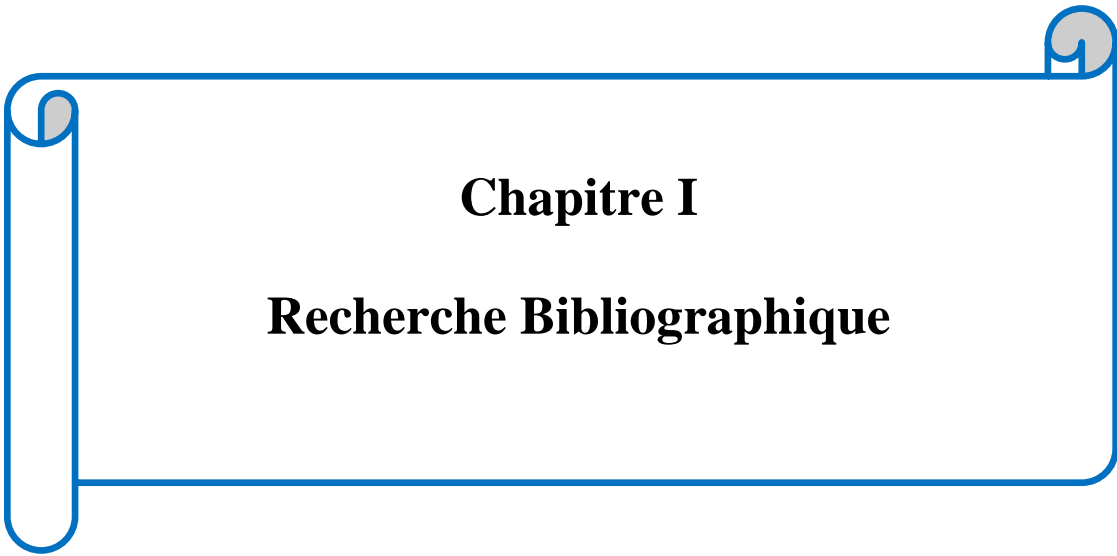
Le premier chapitre, portera des généralités sur l'eau les méthodes de traitement et les procédés d'oxydation avancée. Aussi, portera sur le ZnS et la description des différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration. Elle portera aussi sur les polluants organiques.

Le second chapitre portera les méthodes de caractérisation : diffraction de rayons X(DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), Analyse thermique ATG et ATD, UV-VIS solide (détermination l'énergie de gap), UV-VIS liquide (suivi la cinétique), détermination de la surface spécifique et la porosité.

Le troisième chapitre portera la présentation des résultats de préparation de ZnS, la dégradation photo catalytique de Méthabenzthiazuron (MBTU) et déterminer la longueur d'onde maximale de MBTU par la méthode DFT suivie par une conclusion générale et perspectives.

### Référence :

- [1] F. Ghrib, L. El Mir, K. Omri, K. Dressas, *Optique* 127 (2016) 3688–3692.
- [2] J. Diaz-Reyes, R.S. Castillo-Oujda, R. Sanchez-Espanola, M. Galvan-Arellano, O. Zaca-Moran, *Current Applied Physics* 15 (2015) 103-109.
- [3] I. Altin, I.Polat, E.Bacaksız, M. Sokmen, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4861– 4865.
- [4] Q. Pan, D Yang. Y. Zhao, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu, *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 300–304.
- [5] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, *Aide-mémoire, Deuxième partie*, Editions de Moscou, 1978.
- [6] L. QI, B. I. Lee, J. M. Kim, E. Jang, J.Y. Choe, *Journal of Luminescence* 104 (2003) 261–266.
- [7] Q. Zhang, K. Su, M. Chan-Park, H. Wu, D. Wang, R. Xu, *Act Biomaterial*, 10 (2014) 1167–1176
- [8] D. Amaranatha Reddy, R. Maa, M. Y. Choi, T. K. Kima, *Applied Surface Science* 324 (2015) 725–735.
- [9] F. Chena, Y. Cao, D. Jia, *Ceramics International* 41 (2015) 6645–6652



**Chapitre I**  
**Recherche Bibliographique**

## I.INTRODUCTION :

Les eaux sont des milieux extrêmement complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs. Ces traitements peuvent être réalisés de manière collective dans une station d'épuration ou de manière individuelle également par des procédés intensifs ou extensifs.

### I.1.Traitement des eaux usée :

Le traitement de l'eau est basé sur l'utilisation de plusieurs procédés chimiques, biologiques et physique. Il y a plusieurs étapes dans le traitement de l'eau. Leur nombre est plus ou moins important en fonction de l'application finale, consommation humaine (usine de potabilisation) ou relargage dans le milieu naturel (stations d'épuration ou STEP). On peut distinguer le traitement de l'eau en trois grandes étapes [1] :

**a. Le dégrillage et tamisage** : permettent d'éliminer les gros volumes de matières solides (bois, sable, etc.). Un traitement de dégraissage est ensuite effectué afin de retirer les Graisses, huiles et autres liquides moins denses que l'eau.

**b. La décantation** : élimine les matières en suspension (MES). Quand cette étape est trop lente ou n'arrive pas à éliminer la totalité des MES, on effectue un traitement par floculation / coagulation : On ajoute une substance chimique, afin que les MES s'agglomèrent et tombent par gravité au fond du bassin. Ce traitement est Effectué pour un type particulier de MES : les colloïdes, particules de diamètre inférieur à 200 nm. Les boues recueillies sont ensuite traitées séparément.

**c. Le traitement biologique** : effectué sur lit de sable, cette étape permet de dégrader biologiquement les molécules organiques. C'est l'étape de clarification, elle peut être précédée par une pré-oxydation. Après ce traitement vient la désinfection par des composés chlorés ou de l'ozone. Cette étape est en général limitée par la présence de molécules réfractaires à la dégradation biologique.

## **I.2. Les différentes méthodes de traitement des eaux :**

La filière classique de traitement, quelle que soit l'origine de l'eau, est constituée d'une désinfection (étape obligatoire) précédée au plus par trois types de traitement : étapes de pré-traitement, étapes de clarification et étapes d'affinage.

### **I.2.1. Le pré-traitement :**

**I.2.1.1. Le dégrillage et le tamisage** (réservés aux eaux de surface) : Ce sont des procédés physiques. Les gros déchets sont retenus par une simple grille, les plus fins dans des tamis à mailles fines.

#### **I.2.1.2. La peroxydation :**

C'est un procédé chimique qui utilise le chlore (ou l'hypochlorite de sodium), l'ozone, le dioxyde de chlore ou le permanganate de potassium. Il est destiné à permettre l'élimination du fer et du manganèse (notamment pour les eaux souterraines), de la couleur et des algues (essentiellement pour les eaux superficielles).

### **I.2.2. La clarification :**

C'est une étape indispensable pour les eaux de surface et les eaux souterraines karstiques. Elle permet d'obtenir une eau limpide par élimination des matières en suspension, et donc de la turbidité. La clarification peut combiner les procédés suivants :

#### **I.2.2.1. Coagulation / floculation :**

C'est un procédé physico-chimique qui a pour but de déstabiliser les matières colloïdales [2] (particules qui ne s'agglomèrent pas naturellement).

L'eau reçoit un réactif destiné à provoquer l'agglomération de ces particules en suspension en agrégats floconneux, dont l'ensemble forme une masse qu'on appelle le "floc". Les réactifs utilisés sont généralement des sels de fer ou d'aluminium. Chaque réactif coagulant n'étant actif que dans une certaine zone de pH, un ajustement du pH peut s'avérer nécessaire. Sous l'effet de son propre poids, le floc se dépose lentement.

#### **I.2.2.2. Décantation ou flottation :**

Ce sont des procédés physiques intervenant après la coagulation-floculation, de la gravité. L'eau coagulée et floculée entre dans le décanteur à vitesse réduite de façon à éviter les turbulences. Les floccs se déposent au fond de l'ouvrage et l'eau clarifiée est récupérée en

surface. A l'inverse, la flottation consiste à favoriser la clarification par entraînement des particules en surface, grâce à la génération de bulles d'air, qui s'accrochent aux matières en suspension et aux floccs. Les flottants sont récupérés en surface par bras racleur.

### **I.2.2.3. Filtration :**

C'est un procédé physique disposé généralement après la décantation ou la flottation (notamment dans le cas des eaux de surface). Ce procédé peut être toutefois situé directement après une coagulation (cas des eaux souterraines karstiques) ou après une pré-oxydation (cas des eaux souterraines contenant du fer, du manganèse ou de l'arsenic).

La filtration permet de retenir les matières en suspension qui n'ont pas été piégées lors des étapes précédentes ou qui ont été formées lors de la pré-oxydation. Elle est réalisée sur matériaux classiques (sables) ou sur membranes (cas des eaux souterraines karstiques). La plus répandue est la filtration sur lit de sable (lit filtrant) : une couche de sable retient les particules et laisse passer l'eau filtrée. Le filtre peut jouer un double rôle suivant les conditions d'exploitation : d'une part, il retient les matières en suspension par filtration et d'autre part, il constitue un support bactérien permettant un traitement biologique, c'est à dire une consommation des matières organiques et de l'ammoniac, ou du fer et du manganèse, par les bactéries qui sont développées sur le sable. Le filtre à sable nécessite un nettoyage périodique afin d'éliminer les matières retenues entre les grains qui ralentissent le passage de l'eau. La filtration sur lit de sable, efficace, simple et peu coûteuse, s'est imposée, en raison des énormes volumes d'eau à filtrer.

La filtration sur membranes (microfiltration notamment) est de plus en plus fréquemment utilisée, mais elle reste encore onéreuse. Elle est fondée sur l'utilisation de membranes de faible épaisseur, comportant des pores réguliers de très petites dimensions. Ces membranes, sortes de barrières physiques, peuvent être d'origine organique ou minérale.

### **I.2.3. L'affinage :**

Les traitements d'affinage de l'eau font intervenir des procédés d'ozonation, de filtration sur charbon actif ou de filtration sur membranes (ultrafiltration ou nano filtration).



**L'affinage** a pour effet l'oxydation et la biodégradation des matières organiques et l'élimination ou l'absorption de certains micropolluants. En outre, il améliore les qualités organoleptiques de l'eau (saveur, odeur, limpidité).

**L'ozone**, outre son grand pouvoir désinfectant (élimination des virus et des spores bactériennes), permet l'oxydation de certains micropolluants organiques (pesticides, composés aromatiques ...) et transforme les matières organiques naturelles (qui sont ensuite éliminées par le charbon actif biologique) en augmentant leur biodégradabilité.

**Le charbon actif** est un matériau poreux qui possède une très grande surface spécifique qui permet l'adsorption et la dégradation par voie microbiologique des matières organiques naturelles et des micropolluants organiques (notamment pesticides).

L'utilisation de membranes présentant un seuil de coupure très faible (ultrafiltration ou nano filtration) commence à être pratiquée en traitement d'affinage. Elles permettent de retenir des molécules de taille importante (ultrafiltration) à petite (ultrafiltration couplée à une injection de charbon actif en poudre, nano filtration), comme les pesticides.

#### **I.2.4. La désinfection :**

Cette étape, commune à tous les traitements, est la plus importante. Elle a pour but de neutraliser tous les virus et bactéries pathogènes. Elle n'est efficace que si l'eau a été préalablement bien traitée, notamment dans le cas des eaux de surface. Bien que les eaux souterraines soient souvent naturellement exemptes de microorganismes, la désinfection prévient le risque d'une contamination par infiltration dans la ressource et dans le réseau.

Elle peut être effectuée :

- par des procédés chimiques : oxydation chimique avec des agents chlorés (chlore gazeux, eau de Javel, bioxyde de chlore) et ozone, ou rayonnements ultraviolets,
- par des procédés physiques comme la filtration sur membranes.

Pour que la désinfection soit totalement efficace, il convient de maintenir un résiduel de désinfectant dans l'eau distribuée jusqu'au robinet du consommateur. Lorsque la désinfection finale est réalisée par l'ozone (qui présente un faible pouvoir rémanent), par les UV ou par les membranes, une légère injection de réactifs chlorés (chlore, eau de Javel ou dioxyde de chlore) est nécessaire.

### **I.2.4.1. La désinfection par oxydation chimique :**

La chloration est actuellement le procédé de désinfection le plus fréquemment rencontré, à la fois pour le prix de revient du chlore et pour sa simplicité de mise en œuvre. Le chlore gazeux est injecté à des doses précises ; un temps de contact suffisant doit être respecté afin d'assurer une efficacité maximale de l'oxydation. La combinaison du chlore et de la matière organique, lorsqu'elle est incomplètement éliminée au cours des étapes précédentes, conduit à la formation des composés sapides (qui donnent un goût) et de produits organo-chlorés potentiellement cancérigènes, pour lesquels la réglementation impose une teneur maximale admissible (limite de qualité "Trihalométhanes"). L'eau de Javel est souvent utilisée sur de petites installations ; ses avantages et inconvénients sont les mêmes que le chlore gazeux (à pH identique). Le bioxyde de chlore, sous forme liquide, évite la formation de ces composés organo-chlorés. C'est pourquoi il peut être préféré dans certains cas. Cependant, il est beaucoup moins utilisé, plus onéreux, et d'une mise en œuvre plus complexe. De plus, il génère dans les eaux désinfectées des ions chlorites (et parfois chlorates), qui font l'objet d'une référence de qualité du nouveau décret 2001-1220. L'ozone est très fréquemment utilisé par les usines de production d'eau potable à partir d'eaux de surface, pour son grand pouvoir désinfectant, notamment vis à vis des virus et des spores bactériennes, et ses autres propriétés en traitement d'affinage. Cependant, fabriqué sur le site, l'ozone est coûteux et sa mise en œuvre est relativement complexe. Ce traitement produit en outre des ions bromates (nouvelle limite de qualité du décret n°2001-1200) à partir des ions bromure naturellement présents dans les eaux. Enfin, un complément par l'utilisation d'un désinfectant rémanent [3] est nécessaire pour protéger l'eau lors de son transport jusque chez l'utilisateur.

### **I.2.4.2. Les rayonnements ultraviolets et la filtration sur membrane :**

Les rayons ultraviolets ont un pouvoir germicide élevé et les procédés à membrane empêchent théoriquement tout microorganisme de pénétrer dans le réseau de distribution. Tout comme l'ozone, ces procédés n'ont pas d'action rémanente, c'est-à-dire qu'ils ont une action limitée dans le temps. Leur utilisation nécessite donc une injection de désinfectant chloré en aval afin d'éviter toute contamination par le réseau de distribution.

### **I.3. Les procédés d'oxydation avancée :**

Les procédés d'oxydation avancée (ou POA) ont été développés à l'issue d'un constat : l'ozone (procédé d'oxydation le plus poussé actuellement) montre une certaine sélectivité dans les

réactions d'oxydation (c'est-à-dire qu'il attaque préférentiellement un type de liaison dans la molécule) [4]. De ce fait il est plus ou moins sensible aux composés rencontrés au cours du traitement de l'eau. Il a donc fallu trouver un composé non-sélectif et dont le pouvoir oxydant est plus important que celui de l'ozone. Pour cela les recherches se sont orientées vers un composé issu de la décomposition de l'ozone, le radical hydroxyle HO [5]. Le pouvoir oxydant de HO, est bien supérieur à celui de O<sub>3</sub>, respectivement de 2,80 V et 2,07 V. Le principe de base de ces « nouveaux » procédés est donc de produire directement et en quantité significative des radicaux HO<sup>•</sup>. Pour cela il existe différents types de production de radicaux [6] : par voie chimique (type procédé fenton, ajout de fer en présence de peroxyde d'hydrogène, physico-chimique (dissociation par rayonnement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par exemple) ou encore physique (par décharge électrique plasma)

**Table I.1** : Mécanisme de formation des radicaux dans différents POA :

(Référence : G. Darnley and J. H. Arps, Surf Coat Tech 200 (7), 2518-2524 (2005).)

POA	Mécanisme de production des HO <sup>•</sup>
Procédé <i>Fenton</i>	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}$
O <sub>3</sub> / UV	$H_2O + O_3 \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet} + O_2$
O <sub>3</sub> + catalyseur	$2HO^{-} + 2O_3 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 2O_2 + O_2^{-}$
Décharge plasma (en oxygène)	$O_2 + e^{-} \rightarrow 2O^{\bullet} \xrightarrow{O_2} O_3$ $H_2O + e^{-} \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet} + e^{-}$ $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \xrightarrow{HO_2^{\bullet}} H_2O_2 \xrightarrow{O_3+h\nu} 2HO^{\bullet} + O_2$

Le principe et la source d'énergie nécessaire à la formation des radicaux hydroxyles diffèrent selon le procédé. Les principes généraux des principaux POA sont les suivants :

**I.3.1.. Photocatalyse** : La source d'énergie de ce procédé vient comme son nom l'indique des

Photons. Les photons vont réagir sur une surface ou particule semi-conductrice comme le silicium, le TiO<sub>2</sub> ou le ZnO [7] par exemple. Le photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau, va produire une paire électron-trou en étant absorbé. La réaction de formation des radicaux hydroxyles entre le matériau « activé » et l'oxygène ou l'eau est de type oxydo-réduction. Il y a donc ici deux mécanismes de production des HO.

**I.3.2. Procédé Fenton :** Il met en jeu la réaction d'oxydo-réduction entre le couple Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il a pour effet de produire deux types de radicaux, HO<sup>•</sup> Et HOO<sup>•</sup>. La réaction de production du HOO a pour effet de régénérer le Fe<sup>2+</sup> ce qui en fait un procédé autoalimenté si la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est suffisante et nécessite donc de faible quantité de fer.

**I.3.3. L'ozonation catalytique :** Ce procédé utilise la réaction de décomposition de l'ozone en radicaux (Table I,1). L'ozone est essentiellement produit dans des réacteurs plasma dédiés à cet effet, souvent des décharges couronnes. Un catalyseur, souvent un métal [8] ou Oxyde métallique type MnO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub> par exemple, est utilisé. Le catalyseur a ici Pour rôle d'accélérer cette réaction de décomposition de l'ozone en milieu aqueux. Ce POA est basé sur une technologie déjà existante (l'ozonation).

**I.3.4. Le plasma froid :** Cette technologie est déjà utilisée dans les générateurs d'ozone. La source d'énergie est électrique. Par application d'une tension, on augmente l'énergie cinétique des électrons dans le champ électrique [9]. La formation des espèces Radicalaires dans le milieu est ici due aux collisions élastiques et inélastiques ayant cours dans la décharge. Une fois la décharge amorcée, la formation des différentes espèces est également due à des réactions chimiques radicalaires, de recombinaisons ou de désexcitations. Les quatre procédés présentés ci-dessus présentent chacun leurs avantages mais également leurs inconvénients.

**Table I.2** regroupe les principaux résultats issus de la littérature et montre les principaux avantages et limitations des différents procédés :

(Référence : Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim and J. O. Kim, Journal of biomedical matériels resarci 52 (4), 662-668 (2000).)

Procédé	Avantages	Limitations
Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Simplicité de fonctionnement.</li> <li>-Peut fonctionner à la lumière visible.</li> <li>-Actif sur un large spectre de molécules.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Turbidité de la solution (limite l'efficacité quand elle est trop élevée).</li> <li>-Dépendance au pH (PZC).</li> <li>-Potentiel dissolution du catalyseur si pH trop acide.</li> <li>-Dépendance a la forme de la molécule (préférentiellement ionique).</li> <li>-Meilleure dégradation a forte concentration initiale de polluant(sélectivité)</li> </ul>
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Utilisation sur de larges volumes.</li> <li>-Simplicité d'utilisation.</li> <li>-Pas d'influence de la turbidité.</li> <li>-Régénération du fer possible. Réutilisation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-pH-dépendant (réaction ayant lien dans un domaine de pH restreint : entre 3 et 5). Limite le traitement de certains composés basiques par exemple.</li> <li>-Nécessite l'ajout de Fer et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> <li>-Effet inhibiteur si trop de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Fe<sup>2+</sup>. Un seul couple Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimale.</li> <li>-Influence de la matrice (formation d'hydroxydes de fer ou autres sels capables de sédimenter).</li> <li>Nécessite une étape de récupération du catalyseur (fer).</li> </ul>
Ozonation catalytique	<ul style="list-style-type: none"> <li>-S'appuie sur un procédé existant a l'échelle industrielle (générateur d'ozone).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Solubilité limitée de l'ozone dans l'eau (1 g.l-1 à 0 C°). Sensible à la température.</li> <li>-Sensible au pH, a pH 7 et au-dessus, la réaction de décomposition de l'ozone est rapide. A pH acide elle faible.</li> <li>Ozonation catalytique intéressante pour eaux acides.</li> </ul>
Décharge plasma	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Utilise plusieurs voies de production des radicaux : impact électronique, réactions, radicalaires, etc.</li> <li>-Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> <li>-Formation d'ozone.</li> <li>-Formation d'UV.</li> <li>-Ajout possible d'un catalyseur comme TiO<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Technologie jeune.</li> <li>-Plusieurs géométries (pointe-plan, plan-plan, couteau cylindre, immergée, interface gaz-liquide, gaz).</li> <li>-Transfert limité des espèces réactives oxygénées (ROS) de la phase plasma a la phase liquide.</li> <li>-Nécessite une forte énergie pour obtenir une dégradation complète du polluant.</li> <li>-Dépendant de la conductivité de la solution. Entre 10-80, valeur optimale. Au-dessus, compensation rapide du champ électrique (diminution de la longueur du streamer). A</li> </ul>

		faible conductivité, la décharge est limitée également.
--	--	---

#### I.4. Les méthode d'élaboration de ZnS :

##### I.4.1. Généralité sur le ZnS :

Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un semi-conducteur IIB-VIA, à large gap (3,65 eV), par conséquent, transparent. Il possède la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI. ZnS est caractérisée par une liaison intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente. Sa bande de conduction est constituée des orbitales 4s, 4d et 4p de l'ion  $Zn^{2+}$ , et une bande de valence qui est due à l'orbitale 3p de  $S^{2-}$ . On rappelle que les structures électriques de soufre et du zinc sont :

Zinc (Zn): [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>.

Soufre (S) : [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>.

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent le même vecteur d'onde k. dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap indirect. L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques, les transitions sont directes. Ce qui n'est pas le cas pour le gap indirect. Les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques [10].

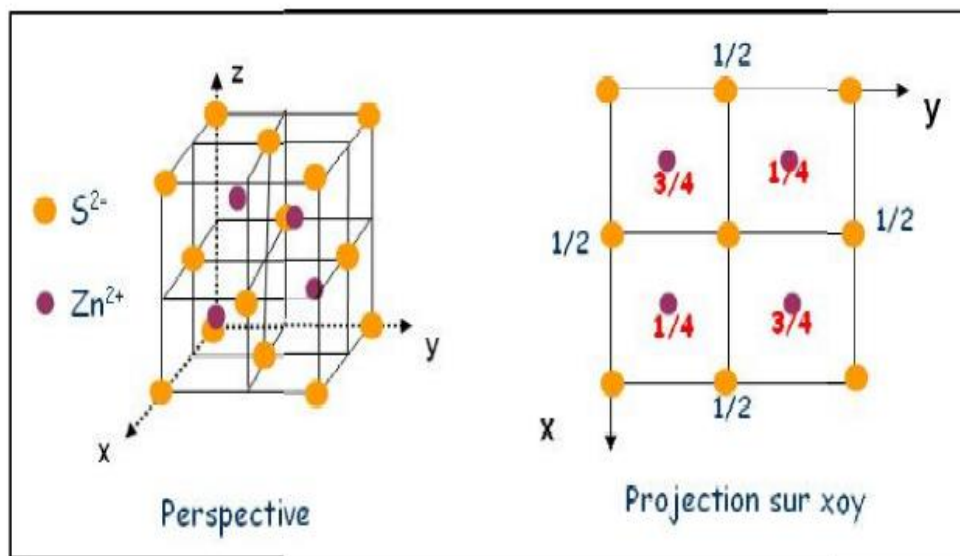
##### I.4.1.1. Structure cristalline de ZnS :

Le sulfure de zinc cristallise dans deux types principaux : structure cubique du type sphalérite (blende) et structure hexagonale du type wurtzite. Les structures se caractérisent par un enchainement de tétraèdres de coordination  $ZnS_4$  relié par les sommets (indice de coordination =4)

➤ **Structure blende :**

La maille de ZnS ou sphalérite est cubique de paramètre  $a=5,41\text{Å}$  et de groupe d'espace  $F43m$ . L'est empilement cubique à face centrées comme montre à la figure chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes [10] :

- Les atomes de S les positions :  $(0,0,0)$  ;  $(0,1/2,1/2)$  ;  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,0)$
- Les atomes de Zn dans les Positions :  $(1/4,1/4,1/4)$  ;  $(1/4,3/4,3/4)$  ;  $(3/4,1/4,3/4)$  ;  $(3/4,3/4,1/4)$ .

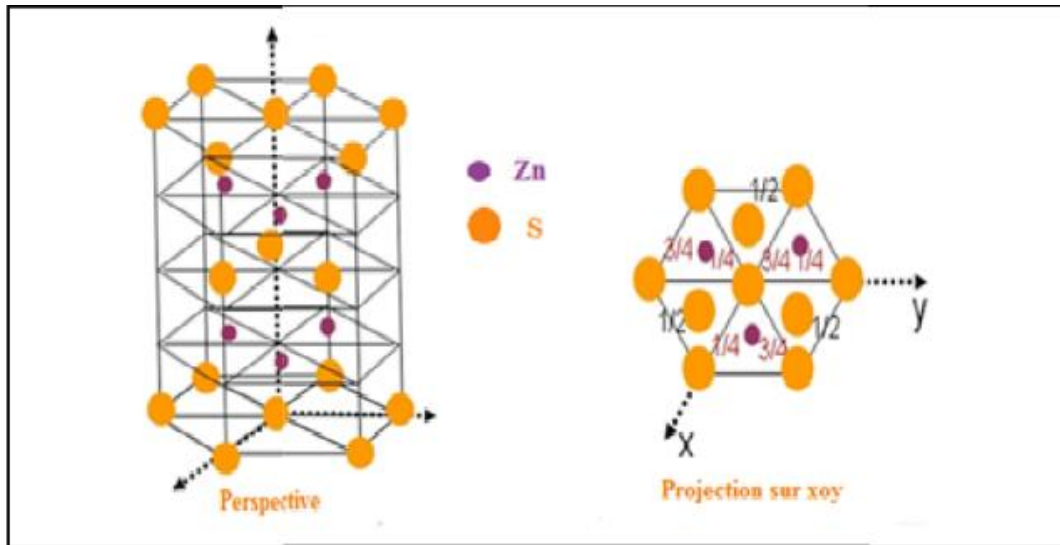


**Figure I.1** la structure blende de ZnS [11].

➤ **Structure wurtzite :**

La structure hexagonale de la wurtzite, de paramètres de maille  $a=3,82\text{Å}$ ,  $c=6,25\text{Å}$  et de groupe d'espace  $P63mc$ , est basée sur un empilement hexagonal compact présent sur la figure, Elle est obtenue par la combinaison entre deux mailles hexagonales (l'une par rapport à  $Zn^{2+}$  l'autre par rapport à  $S^{2-}$ ) décalée par rapport à l'autre de  $3/8$  de  $c$ , avec deux groupements formulaire par maille. Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées suivantes [12] :

- Les atomes de S dans les positions :  $(0,0,0)$  ;  $(1/3, 2/3, 1/2)$
- Les atomes de Zn dans les positions :  $(0, 0, 3/8)$  ;  $(1/3, 3/8, 7/8)$ .



**Figure. I.2.** : Structure wurtzite de ZnS [11]

#### I.4.1.2. Propriétés optiques et électrique ZnS :

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3,65$  eV). Le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situe dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. De plus ZnS possède un indice de réfraction élevé (2.35) En général, le ZnS est un semi-conducteurs de type « n », l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établie jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stœchiométrie de la composition.

#### I.4.1 .3. Les avantages de sulfure de zinc [13] :

- Bonne stabilité thermique.
- Haute mobilité électronique.
- Bande de gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante.
- Indice de réfraction élevé (2,35).
- Il est non toxique pour l'environnement.
- Haute constante diélectrique.
- Bas cout.



#### I.4.2 Les méthodes d'élaboration :

Les propriétés des matériaux inorganiques, en particulier les oxydes dépendent de la qualité des poudres utilisées. L'élaboration de la poudre conditionne de nombreux paramètres.

D'un point de vue physique, le type d'élaboration influe sur la taille des grains, leur distribution et leur surface spécifique. Des différences interviennent aussi sur le plan chimique, car la stœchiométrie de poudres n'est pas toujours ajustée.

##### I.4.2.1. Voie solide :

La méthode la plus courante de préparation d'un matériau solide est la réaction des composants des matériaux à l'état solide à des températures élevées. La connaissance du diagramme de phase est généralement utile pour fixer la composition souhaitée et les conditions de synthèse. Deux étapes sont essentielles dans ce type de synthèse [14] :

- La germination, c'est-à-dire la création d'une nouvelle phase, formée à partir de Deux particules solides.
- La propagation de la réaction ou diffusion de matière à travers cette nouvelle phase. Lorsqu'aucun état fondu n'est formé pendant la réaction, la réaction entière doit se Produire à l'état solide, d'abord par une réaction limite de phase au niveau des points de Contact entre les composants et ensuite par diffusion des constituants à travers la phase de Produit. Pendant que la réaction progresse, les chemins de diffusion deviennent de plus en Plus longs et la vitesse de réaction plus lente. L'interface entre les particules de produit réagissant agit comme une barrière. La réaction peut être accélérée dans une certaine mesure par broyage intermittent entre les cycles de chauffage. Il n'y a aucun moyen simple de suivre l'avancement de la réaction dans le procédé céramique. C'est seulement par tâtonnement (en procédant par diffraction des rayons X) qu'on décide de conditions appropriées qui conduisent à l'achèvement de la réaction. En raison de cette difficulté, on finit souvent avec des mélanges de réactifs et des produits. La séparation du produit désiré à partir de ces mélanges est généralement difficile, voire impossible. Il est parfois difficile d'obtenir un produit de composition homogène par la technique céramique, même si la réaction aboutira presque à son terme. Une autre conséquence indésirable de cette méthode, grâce au faible degré de mélange, est la nouvelle génération d'impuretés et d'autres phases indésirables dans le matériau attendu [15]. Les paramètres influençant la réaction sont :

a. La température et la durée de réaction. Elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser les bons produits.

b. La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains).

L'homogénéité de la poudre favorise les contacts inter particulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.

c. La nature et les proportions des matières premières. Le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions. Ce procédé de fabrication est très économique. Les poudres obtenues ne sont pas toujours homogènes et la réaction est parfois incomplète. Néanmoins, cette méthode par calcination est très largement utilisée pour la synthèse de poudres. Celles-ci sont pressées pour fabriquer des céramiques massives ou mélangées à des produits organiques pour former une pâte qui sera étalée pour former des couches épaisses. Ce procédé de fabrication présente l'avantage d'être rapide et simple à mettre en œuvre.

#### **I.4. 2.2. Voie liquide :**

Diverses modifications de la technique céramique ont été employées pour surmonter

Certaines de ces limites. L'une d'elles se rapporte à une diminution de la longueur de trajet de diffusion. En utilisant la méthode de chimie douce et d'autres techniques, il est possible de, Réduire la taille des particules à quelques centaines d'angström et effectuer ainsi un mélange Intime des réactifs. La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseurs à décomposer
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination. Les procédés les plus courants sont la synthèse sol-gel, la synthèse par Co-précipitation, la synthèse par décomposition d'hydroxydes et la synthèse hydrothermale. Plusieurs auteurs ont publié des études sur les diverses méthodes chimiques pour la production de céramiques. Ces méthodes, contrairement à celles qui utilisent le mélange mécanique, facilitent le mélange intime des précurseurs d'oxyde métallique au niveau moléculaire aboutissant aux matériaux précurseurs homogènes.

Afin d'obtenir des céramiques nanométriques à température relativement basse, diverses Techniques de synthèse chimique des nanoparticules avec une morphologie appropriée ont été proposées et développées au cours des dernières décennies. Habituellement, les techniques Commencent à partir de la préparation d'une solution de précurseur, dans laquelle les ions sont Bien mélangés à l'échelle moléculaire. Des combinaisons de précurseurs solides sont ensuite Formées soit par Co-précipitation, soit par traitement hygrothermique, ou par procédé sol-gel [16]. Les précurseurs sont chauffés pour provoquer une réaction chimique et une Décomposition pour produire la phase d'oxyde souhaité à composants multiples. La nature de l'oxyde et en particulier, sa morphologie dépendra essentiellement de la morphologie à l'état solide en développement au cours du processus entier de synthèse.

Un autre groupe de techniques de synthèse vise à former un seul intermédiaire solide Amorphe qui est homogène à l'échelle atomique, directement à partir du précurseur liquide. Les chercheurs ont modifié ces méthodes dans les aspects de la chimie de la réaction et de contrôle de processus ou en bénéficiant les avantages des uns et des autres. Toutefois, les Méthodes énumérées ci-dessus sont les plus couramment utilisés.

#### **a) Le procédé sol gel :**

La voie sol-gel est une méthode d'élaboration de mise en forme de douce qui permet de produire des matériaux comme les verres ou les céramiques à des basses températures. Elle favorise la compatibilité des composants organiques avec des composantes inorganique en présence d'un solvant organique. Le sol-gel permet de synthétiser ainsi des matériaux hybride organon-minéraux. [17] Cette méthode permet aussi de travailler en solution et contrôler la stœchiométrie des matériaux.

'Sol-gel est une contraction de solution –gélification. Un sol est une dispersion de particules dans un solvant. Ces particules solides ne sont pas stables et leur stabilité est généralement conditionnée par les degrés d'interaction, les effets électrostatiques et chimique (liaisons hydrogène, complexation du soluté par solvant) ainsi que les forces de van der-Waal (faible). On dit qu'un sol est vrai si la taille d'une espèce en solution dans un solvant est de l'ordre de grandeur de la molécule. Si les particules d'un sol plus grosses, c'est-à –dire de l'ordre la dizaine de nanomètres on est alors en présence d'un sol colloïdale. La viscosité du sol augmente graduellement avec le temps. Le sol se transforme ainsi en un gel après un temps appelé temps de

gel. Le gel est un réseau rigide réticulé. Le solvant et les molécules présents dans le milieu se trouvent piégés au sein de ce réseau [18].

La méthode met en œuvre deux étapes distinctes détaillées. Les matières premières sont des alkydes (organométalliques) de formule générale  $M(OR)_n$  où M est le Métal et R le groupe alkyl. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont :

1. la nature du métal (coordinence, charge)
2. la nature du solvant
3. la nature de l'atmosphère réactionnelle
4. la catalyse acido-basique
5. la température de réaction
6. le temps de réaction.

Pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- la pureté chimique des matériaux obtenus,
- la synthèse de poudres très fines,
- des méthodes de mise en forme variées, dont l'élaboration de couches minces .

La méthode sol-gel est largement utilisée dans la technologie de la céramique et le sujet a été examiné adéquatement. Nous examinerons le sujet brièvement dans le but de l'exhaustivité (perfection). Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit :

- **Hydrolyse.** Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates Métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante Ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
- **Polymérisation.** Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où  $H_2O$  Et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés. Les réseaux Polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).
- **Gélification.** Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau Tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel.

Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.

➤ **Séchage.** Ici, l'eau et l'alcool sont éliminés à une température modérée (inférieure à 20°C), laissant un oxyde métallique hydroxylé avec un contenu résiduel organique. Si l'objectif est de préparer une grande surface de poudre d'aérogel avec une faible densité Apparente, le solvant est éliminé de façon supercritique.

➤ **Déshydratation.** Cette étape est effectuée entre 400 et 800°C pour chasser les résidus Organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité.

➤ **La densification.** Des températures supérieures à 1000°C sont utilisées pour former le Produit dense d'oxyde. Les diverses étapes de la technique sol-gel décrit ci-dessus peuvent Être ou non strictement suivies dans la pratique. Ainsi, de nombreux oxydes métalliques Complexes sont préparés par une version modifiée de la voie sol-gel sans réellement préparer Les alcoolates métalliques.

➤

#### **b) Méthode de Péchiney (gel de citrate) :**

Dans cette méthode, les ions métalliques sont stabilisés par un réseau organique dans les solutions de précurseurs, ainsi des poudres fines d'oxyde sont obtenues après un processus de chauffage. Cette méthode a la capacité de préparer des compositions à plusieurs éléments Avec une bonne homogénéité et un excellent contrôle de la stœchiométrie.

##### ➤ **Le Principe :**

Cette méthode utilise des poly-chélates entre les ligands C = O de l'acide citrique (CA) et les ions métalliques. Dans le procédé Péchiney [19], le chélate subit une poly estérification sous chauffage, en présence d'un alcool polyfonctionnel, par exemple, l'éthylène glycol, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Dans la méthode de citrate, le processus de chélation a lieu au cours de l'évaporation du solvant de la solution de précurseurs contenant les sels métalliques et l'acide citrique (CA). Un chauffage supplémentaire produit une résine visqueuse, et un gel vitreux, transparent et rigide. Les mélanges des différents ions métalliques deviennent immobilisés à un stade précoce de la formation de ce réseau rigide. Ceci réduit considérablement le risque de ségrégation dans des différentes

compositions d'oxyde lors de la calcination ultérieure. En outre, les températures minimales de décomposition sont abaissées, par exemple, 650°C pour BaTiO<sub>3</sub> par rapport à 1000°C pour la réaction conventionnelle à l'état solide.

### c) La méthode de Co-précipitation :

La Co-précipitation est l'une la technique la plus utilisée dans la synthèse des oxydes Mixtes cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette Méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semi-conductivité. La Co-précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé. On distingue deux types de Co-précipitation :

#### ➤ Co-précipitation interne :

Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les Failles et les micro capillaires (adsorption interne) par le fait que, les ions adsorbés à la surface Des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se Trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité.

#### ➤ Co-précipitation isomorphe :

Dans ce type, les éléments Co-précipitant forment avec le précipité des cristaux mixtes ; c'est à dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes.

Le principe de la méthode se base sur le mélange des produits de départ, généralement Des sels, dans l'eau. Les précurseurs sont ensuite précipités à un pH étudié sous forme, Classiquement, d'oxalate et/ou d'hydroxydes. Après les étapes intermédiaires de décantation, Rinçage et filtration, le précipité subit un broyage destiné à casser les agglomérats. La poudre d'oxyde est obtenue ultérieurement par décomposition thermique du précipité. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- contrôle du pH
- temps d'agitation

- ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant (l'acide oxalique).

#### **d) Synthèse hydrothermale [20] :**

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions. Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites).

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (<350°C). Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie. Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique ; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais. Malheureusement, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé. Récemment, cette méthode a été exploitée pour la synthèse de poudres d'oxyde nanocristallins, tels que l'aluminate de zinc. Fondamentalement, le mécanisme des réactions hydrothermales suit un modèle de nucléation liquide. Des principes détaillés sont composés des théories d'équilibre chimique, de cinétique chimique et de propriétés thermodynamiques des systèmes aqueux sous conditions hydrothermiques. Cependant, dans la région supercritique de l'eau, peu de données sont disponibles à présent, sauf celles pour l'eau pure et une solution aqueuse saline simple. Ainsi, un mécanisme complet et bienfondé n'est pas encore présenté et les études actuelles contiennent beaucoup d'incohérences. En outre, dans divers cas, les mécanismes hydrothermiques sont différents les uns des autres.

### **I.5. L'utilisation de ZnS dans le domaine des traitements des eaux (procédé d'oxydation avancée) :**

#### **I.5.1 Les Cellules solaires :**

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette Transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la

---

plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Le ZnS peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité de ZnS dépend de ses paramètres de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler [21]. La structure de base d'une telle cellule est donnée.

### **I.5.2 Les Diodes électroluminescentes :**

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,67 eV), le sulfure de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnS a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnS présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro structures ZnS/GaN pour profiter des avantages du ZnS et du GaN.

### **I.5.3 Optoélectroniques dans les régions visibles et UV :**

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnS en Optoélectroniques.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en Emetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnS peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [22].



### I.5.4 Photo catalyseurs :

La photo catalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photo catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes :

a) Production de paires-électron lacune positive. Lorsque la photo catalyseur est soumis à un Rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron Peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a Alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

b) Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des pairs électrons lacunes est Courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photo Catalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le Transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

c) Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. La photo catalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photo catalyse comme par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  et  $\text{SnO}_2$  [23].

## I.6. Le dopage de ZnS par Fe :

### I.6.1. Définition :

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à

introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

### I.6.2. Les type de dopage :

Le dopage est réalisé par l'introduction d'impuretés dans le cristal d'un semi-conducteur dans le but d'augmenter le nombre de porteurs libres. Cette insertion est réalisée par diffusion ou par transmutation.

Il existe deux types de dopage :

- **Le dopage de type N**, qui consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres, qui sont **négativement** chargés.
- **Le dopage de type P**, qui consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme **positivement** chargés [24].

### I.6.3. Technologies de dopage :

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau :

- Le dopage par diffusion.
  - Le dopage par implantation ionique ;
  - Le dopage par transmutation nucléaire.
  - Le dopage par technique laser.
- Dopage par diffusion :

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four. Le dopant peut être obtenu à partir :

- D'une source solide : l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime. Exemple :  $P_2O_5$  (dopage *N* du Silicium).
- D'une source liquide : le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide. Exemple :  $POCl_3$  (dopage *N* du Silicium).

- D'une source gazeuse : le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four. Exemples :  $\text{PH}_3$  (dopage *N* du Silicium),  $\text{B}_2\text{H}_6$  (dopage *P* du Silicium),  $\text{AsH}_3$  (dopage *N* du Silicium).

Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1 150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper).

➤ Dopage par implantation ionique :

Le dopage par implantation ionique consiste à accélérer des impuretés ionisées avec un champ électrique, afin de leur conférer l'énergie nécessaire pour rentrer dans le matériau à doper. Cette méthode permet d'utiliser une grande variété d'éléments dopants. Le faisceau mono-énergétique et la chambre sous vide rendent possible une grande reproductibilité et des dopages localisés. Plus l'ion est accéléré, plus son énergie cinétique est grande, et donc plus il s'enfoncera profondément dans le réseau cristallin du substrat que l'on dope. Ainsi, en contrôlant la dose et l'énergie, on détermine le profil de dopage.

L'un des inconvénients du dopage par implantation ionique est le fort désordre cristallin engendré par les chocs entre les ions incidents et les atomes du matériau. Cela engendre des défauts qui augmentent les probabilités de collision, et diminuent la mobilité des porteurs de charge.

➤ Dopage par transmutation :

Le dopage par transmutation est réalisé dans un réacteur nucléaire expérimental. Le dopant est obtenu par réaction de capture de l'isotope  $^{30}\text{Si}$  (présent à environ 3 % dans le silicium). L'isotope  $^{31}\text{Si}$  ainsi créé décroît ensuite vers le  $^{31}\text{P}$  par radioactivité  $\beta^-$ . Un atome dopant de Phosphore (dopage "N") est ainsi introduit de façon très précise dans le réseau cristallin et assure ainsi une homogénéité inégalée.

Les semi-conducteurs ainsi créés sont employés dans les applications d'électronique de puissance notamment les commandes de moteurs électriques de tramway, de TGV ou encore de voitures électriques/hybrides.

- Dopage par technique laser :

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à excimère induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de  $10^{-8}$  s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques.

#### **I.6.4. Applications du dopage :**

Modulation des concentrations de porteurs :

- Le dopage de substrats semi-conducteurs permet de moduler leur conductivité électrique sur une large gamme. Ainsi, des semi-conducteurs fortement dopés (appelés  $N^{++}$  et  $P^{++}$ ) ont une conductivité proche de celle des métaux. Ces zones fortement dopées sont notamment rencontrées lorsque l'on souhaite réaliser des contacts ohmiques.
- Calcul de la gamme de conductivité [25].

#### **I. 7. Les polluants organiques :**

La pollution est la conséquence de l'introduction de matières, en quantité suffisamment importante pour perturber son fonctionnement habituel à court, moyen, ou long terme. La plupart du temps elle est due à l'activité de l'homme mais pas toujours.

**I.7.1. Polluant organique :** c'est la matière qui est principalement issue de la matière vivante (végétaux, animaux...) et de l'industrie chimique parfois. Sa composition est structurée autour du carbone. On y trouve des sucres, des protéines, des acides organiques (lactique, acétique...), des acides gras, des macromolécules comme l'amidon, la cellulose...

#### **I.7.2 Les polluants organique :**

La pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par les polluants carbonés, comme la matière organique (lisier, boues d'épuration, etc.), les organochlorés (DDT) ou encore les polychlorobiphényles (PCB).

Dans le cas de la matière organique, les polluants peuvent augmenter la turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces

modifications environnementales ont de profondes conséquences sur les populations d'un milieu (disparition d'espèces, prolifération d'autres espèces).

Les effets des autres polluants organiques sont très variables suivant leur nature, certains étant très biodégradables (carbamates), d'autres persistants (dioxines). Parmi ces derniers, les polluants organiques persistants (POP), tels que les PCB et le DDT, sont particulièrement toxiques puisqu'ils sont lipophiles. Il y a donc bioamplification de ces polluants à chaque échelon de la chaîne alimentaire, les derniers étant les plus contaminés. Or l'homme est au sommet de la chaîne alimentaire.

### **I.7.2.1. Polluants organiques persistants (POP) :**

Les polluants organiques persistants (POP) sont caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement [26] et possèdent un potentiel de propagation à longue distance. Ces produits chimiques sont souvent transformés en nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, les polluants organiques persistants peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement, c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger. Ces caractéristiques rendent ce type de polluants organiques très dangereux ce qui nécessite de les étudier et de connaître leur devenir dans l'environnement.

#### **a) Devenir des polluants organiques persistants dans l'environnement :**

Plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de polluants organiques dans l'environnement, notamment dans l'environnement aquatique. En effet, la manifestation du caractère polluant des composés organiques est étroitement liée à leur devenir dans le sol. Dès leur arrivée au sol, les polluants organiques commencent à se distribuer selon les trois principales voies suivantes :

#### **i) Dégradation**

La dégradation d'un polluant se produit quand ce dernier est décomposé en petites Molécules et éventuellement en dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions Photochimique, chimique et biologique [27]. En effet, quand un pesticide est Dégradé, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites, chacun de ces derniers Possède ses propres propriétés chimiques, souvent plus toxiques que le produit de Départ.

**ii) Adsorption par les plantes :**

Les particules du sol peuvent jouer un rôle très important pour immobiliser les pesticides grâce à l'adsorption. Aussi, les plantes piègent ces pesticides et affaiblissent leur disponibilité et par conséquent, arrêtent sa migration dans l'environnement. Le taux d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres à savoir : les caractéristiques du sol et la nature du pesticide. L'adsorption d'un polluant réfractaire par le sol dépend du milieu, qui par la suite détermine la structure chimique du pesticide dans l'environnement.

**iii) Drainage dans le profond ou sur la surface du sol :**

Le déplacement des composés organiques réfractaires se fait soit par le transfert qui est provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et les cours d'eau), soit par la volatilisation en étant emportés par les courants d'air. En effet, des gouttelettes d'une taille inférieure à 100 µm sont susceptibles d'être transportées sur de très longues distances. Elles finissent par se déposer par voie sèche ou par lessivage de l'atmosphère par les pluies. La disponibilité et le transfert des composés organiques récalcitrants vers les nappes souterraines constituent de sérieux et redoutables problèmes [28].

**I.7.2.2. Origine de la pollution par les composés organiques persistants :****a) Industrie pharmaceutique**

Les industries pharmaceutiques contribuent également à l'augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les eaux des stations d'épuration et par conséquent à l'introduction des résidus de ces substances dans le milieu hydrique.

**b) Consommation de médicaments dans le monde :**

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80% du marché mondial pour moins de 15 % de la population comme le précise le tableau I.3 [29].

**Table I.3.** Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre décembre 2005 et 2006 [29].

(Référence : Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, Environ. Int. 35 (2009) 803–814. doi: 10.1016/j.envint.2008.10.008)

<b>Achat de médicaments par les pharmacies de détail</b>				
	<b>Année 2006 en millions US \$</b>	<b>Année 2005 en millions US \$</b>	<b>% de croissance en US \$</b>	<b>% de croissance à taux constant d'échange</b>
<b>Monde (sélection)</b>	388 281	370 015	5	5
<b>Amérique nord</b>	211521	196190	8	7
<b>USA</b>	197802	184196	7	7
<b>Canada</b>	13719	11994	14	7
<b>Europe</b>	95 535	91 587	4	3
<b>Allemagne</b>	27 668	26 733	3	2
<b>France</b>	25 630	24 520	5	4
<b>Royaume Uni</b>	15 666	14 985	5	3
<b>Italie</b>	14 942	14 496	3	2
<b>Espagne</b>	11 629	10 852	7	6
<b>Japon (Hôpital compris)</b>	56 675	60 273	-6	-1
<b>Amérique latine ((3 pays)</b>	18747	16277	15	11
<b>Brésil</b>	8366	6760	24	11
<b>Mexique</b>	8096	7481	8	8

Les produits pharmaceutiques à usage humain sont introduits dans l'environnement, sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées et arrivent aux stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces, ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface et puis les eaux souterraines après lixiviation. En outre, produits pharmaceutiques périmés sont rejetés via les déchets ménagers, ils se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire et pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites [30].

### c) Antibiotiques à usage vétérinaire :

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire

Concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage. L'élimination de ces Antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, Directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces Résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration. Les Antibiotiques destinés à l'aquaculture sont un cas particulier ; en effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés Directement dans les bassins d'élevage. L'utilisation de médicaments à usage vétérinaire ne fait pas l'objet de publications quantitatives. Seules des publications de revues scientifiques présentent des évaluations, en particulier l'article de Kohols et qui fournit les tonnages d'antibiotiques, d'antiparasitaires.

**I.8. Conclusion :**

Ce chapitre nous sommes intéressé plus particulièrement aux propriétés structurales, optiques, électroniques de ZnS et les l'utilisation dans le domaine des eaux.



**References:**

- [1] L. Song, J. Wu and C. Xi, American Journal of Infection Control 40 (10), 926-930 (2012).
- [2] Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable", guide technique, Agence de l'Eau Loire Bretagne, et B. Legube, septembre 1999).
- [3] R. G. Chapman, E. Ostuni, M. N. Liang, G. Meluleni, E. Kim, L. Yan, G. Pier, H. S. Warren and G. M. Whitesides, Langmuir 17 (4), 1225-1233 (2001).
- [4] J.-B. D. Green, T. Fulghum and M. A. Nordhaus, Biointerphases 6 (4), CL2-CL43 (2011).
- [5] J. Robertson, Mat Sci Eng R 37 (4-6), 129-281 (2002).
- [6] G. Dearnaley and J. H. Arps, Surf Coat Tech 200 (7), 2518-2524 (2005).
- [7] C. Damm and H. Münstedt, Applied Physics A 91 (3), 479-486 (2008).
- [8] G. G. Zhanel, M. DeCorby, H. Adam, M. R. Mulvey, M. McCracken, P. Lagacé-Wiens, K. A. Nichol, A. Wierzbowski, P. J. Baudry, F. Taylor, J. A. Karlowsky, A. Walkty, F. Schweizer, J. Johnson and D. J. Hoban, Antimicrobial Agents and Chemotherapy 54 (11), 4684-4693 (2010).
- [21] P. Pallavicini, A. Taglietti, G. Dacarro, Y. Antonio Diaz-Fernandez, M. Galli, P. Grisoli, M. Patrini, G. Santucci De Magistris and R. Zanoni, J Colloid Interf Sci 350 (1), 110-116 (2010).
- [9] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim and J. O. Kim, Journal of biomedical materials research 52 (4), 662-668 (2000).
- [10] C. Kittel, *Physique de L'état Solide*. Dunod, Paris, 2007.
- [11] "[http://cmcp.uca.ma/solide\\_cristallin/solide\\_ionique.htm](http://cmcp.uca.ma/solide_cristallin/solide_ionique.htm)."
- [12] A. G. J.J. Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, 3eme édit. Paris, 2007.
- [13] G.S. Harish, P. Sreedhara Reddy, Physica B 473 (2015) 48–53.
- [14] S. Rey, "Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie". Thèse Matériaux : Institut National de sciences Appliquées, Lyon, 1992. 240 p.
- [15] J.C. Niepce, J.M. Haussonne, "BaTiO3 : Matériau de base pour le condensateur Céramique", Paris : Ed. Septima, 1994. 385 p.
- [16] C. N. R. Rao, "Chemical synthesis of solid inorganic materials ", Mater. Sci. Eng. B18 (1993) pp. 1-21.

- [17] S. Sakka, "Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications", Kluwer Academic Publishers.
- [18] D.R. Uhlmann, B.J. Zelinski and G.E. Wnek, in C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, "Better Ceramics through Chemistry", North-Holland, New York, 1984, p. 59.
- [19] M.P. PENCHINI, US Pat., 3330697 (1967).
- [20] John N. Lalena, David A. Cleary, Everett E. Carpenter, Nancy F. Dean, "Inorganic materials synthesis and fabrication", 2008, John Wiley & Sons, Inc.
- [21] Likikt Hichem. *Élaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique* Mémoire de doctorat. (2016).
- [22] A. Bouhalouane, « *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW* », mémoire de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [23] Kumaresan, S., Vallalperuman, K., Sathishkumar, S., Karthik, M., & SivaKarthik, P. (2017). Synthesis and systematic investigations of Al and Cu-doped ZnO nanoparticles and its structural, optical and photo-catalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-7.
- [24] Hanane, E., & Zahra, M. (2019). Simulation du dopage du semi-conducteur par TRIM software.
- [25] Olivier, F. (2006). *Influence du dopage par certains éléments de transition sur les effets d'irradiation dans des verres d'intérêt nucléaire* (Doctoral dissertation, PhD thesis, Ecole polytechnique).
- [26] H. Zazou. *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)*. Thèse doctorat, Université Paris-Est et Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, France, Maroc, 2015.
- [27] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, et M. A. Hashib. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.*, 92, (2011), 311-330.
- [28] D. Mansour. *Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels*, Thèse de doctorat. Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [29] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814. doi: 10.1016/j.envint.2008.10.008.

[30] H. Chenin. Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et hétérogène. These doctorate, University Montour-Constantine, Algeria (2012).

[31] S.A.E. Kool's, J.F. Moltmann, T. Knacker, Estimating the use of veterinary medicines in the European Union, Regul Toxicol Pharmacol, 50, (2008) 59-65.



## **Chapitre II**

### **Techniques de caractérisation**

## II. Introduction :

Dans ce Chapitre, nous avons présenté Il faut noter que toutes les techniques de caractérisation ont été effectuées plus d'information sur les techniques suivantes :

- Diffraction des rayons X(DRX)
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Microscopie électronique transmission (MET)
- Analyse thermique ATG et ATD, UV-VIS solide (détermination l'énergie de gap)
- UV-VIS liquide (suivi la cinétique)
- Détermination de la surface spécifique et la porosité.

### II .1 Diffraction des rayons X(DRX) :

#### II.1.1. Définition :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux[1]. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [2].

#### II.1.2. Le principe de DRX :

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillon polycristallins [3] .

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde ; des cristaux du matériau étudié. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d (h k l) \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

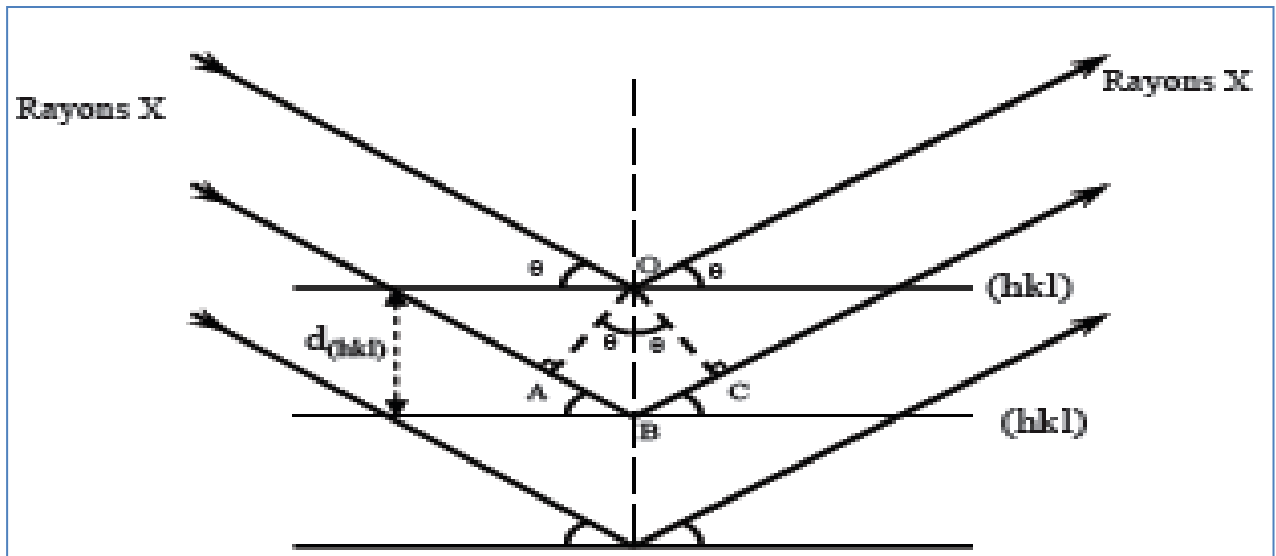
D (h k l) : distance interarticulaire.

$\Theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

N : ordre de la diffraction.

$\Lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interarticulaires, il suffit de déterminer les valeurs, pour lesquelles le matériau diffracte.



**Figure II.1.** Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (h k l).

### II.1.3. Mesure et appareillage :

Les diffractogrammes des échantillons de poudres et de céramiques ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW3710 (Figure II-1) équipé d'un système goniométrique X'PERT et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie  $K\beta$  de l'anticathode de cuivre. La radiation émise correspond à la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Les tubes sont alimentés par une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les logiciels X'PERT - Data Collector et Graphics et identify sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués dans les conditions suivantes :

Balayage compris entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$  en  $2\theta$  par pas de  $0,02^\circ$  avec un temps de comptage de

0,5 secondes.



**Figure II.2.-**Photographie du diffractomètre Philips PW3710 utilisé pour l'enregistrement des diagrammes DRX.

## II.2. Microscopie électronique :

Pour observer la matière dans le domaine nanométrique, la microscopie optique n'est pas adaptée, car elle a une résolution minimale de 400 nm. La meilleure alternative est la microscopie électronique qui a une résolution de 0,2 nm. La microscopie électronique utilise la dualité de l'électron qui se comporte à la fois Comme une particule et comme une onde. Cette propriété nous est donnée par la relation de Broglie.

$$\Lambda \approx \frac{1,22}{\sqrt{E}}$$

Avec :

$\Lambda$  : la longueur d'onde de la particule en nm,

E : l'énergie d'accélération de l'électron en eV.

Selon la théorie, pour une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 100 k eV, on obtient une longueur d'onde. Il existe deux types de microscopie électronique : la microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique à balayage (SEM). La première permet d'observer les structures fines du matériau étudié, alors que la seconde permet d'en étudier le relief. Nous ne nous intéresserons ici qu'à la microscopie électronique à balayage. C'est la

méthode la plus disponible et plus utilisée pour observer des morphologies aux échelles micro et nanométriques [4].

### II.2.1. Le principe microscope électronique à balayage (MEB) :

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [5-6], est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique.

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie et déterminer ainsi la morphologie de grains constituant de poudre.

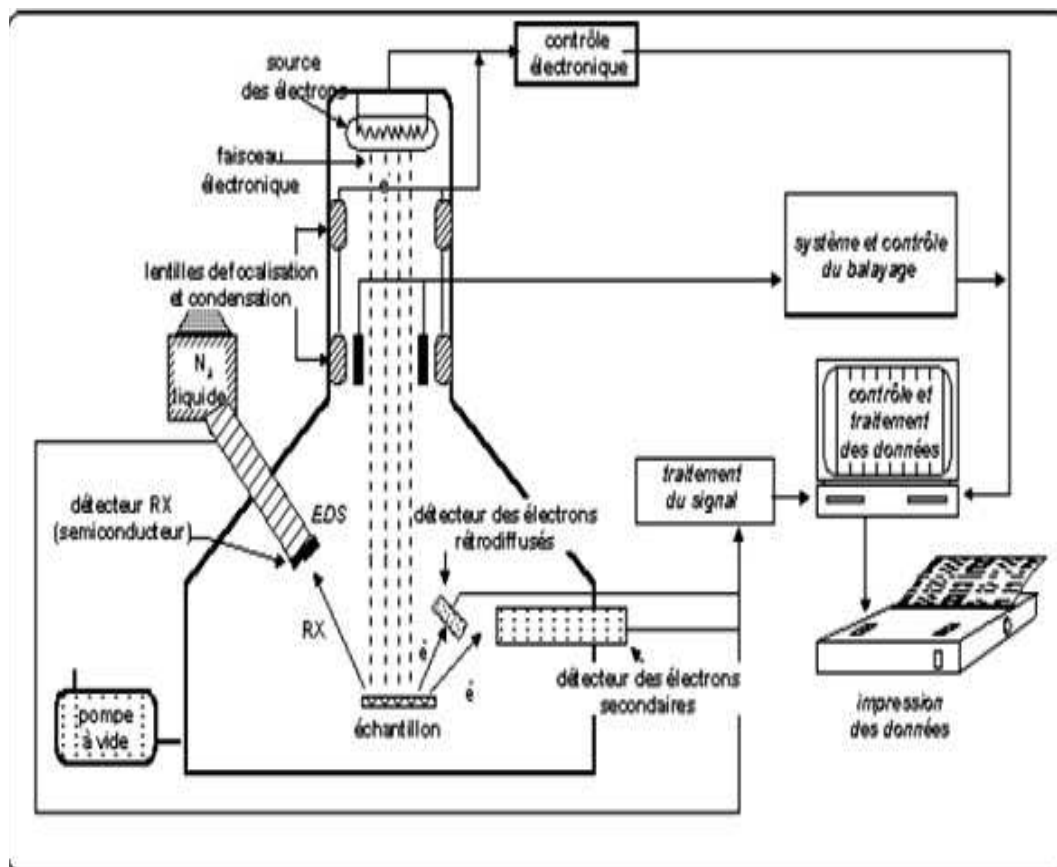
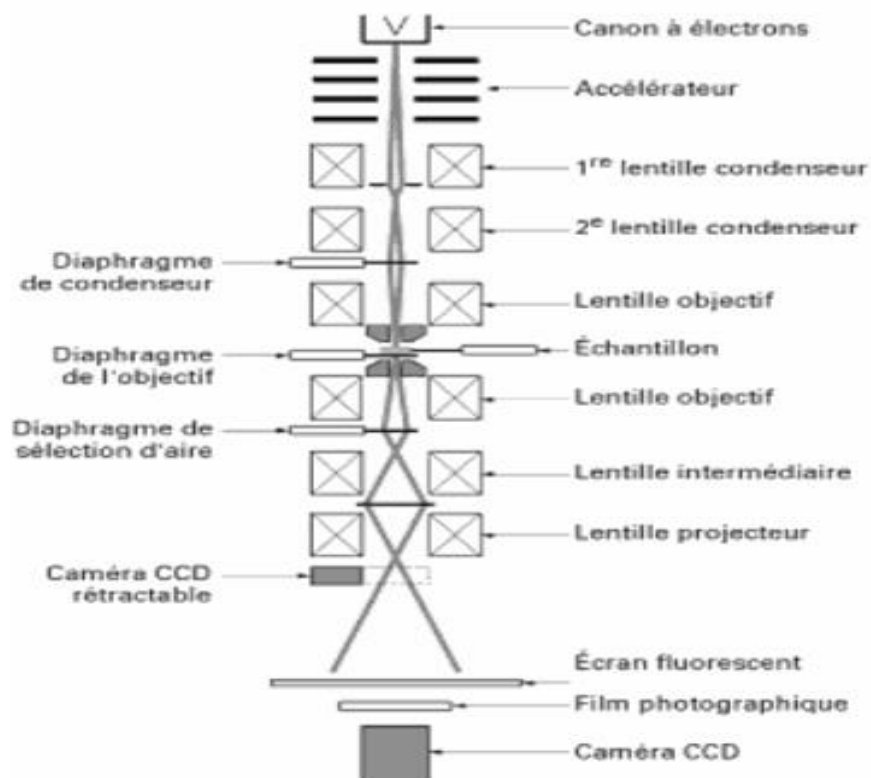


Figure II.3. Schéma d'un MEB [4].



### II.2.2 La Microscopie électronique transmission :

Cette méthode est nettement différente : les tensions sont beaucoup plus importantes qu'en MEB ( $> 100$  kV, couramment jusqu'à 300 kV, de 500 kV jusqu'à 3 MV pour le microscope du laboratoire d'optique électronique du CNRS à Toulouse), les courants beaucoup plus faibles, ce qui se traduit par une sonde beaucoup plus fine (quelques nm en mode nano sonde) [7]. La résolution devient alors de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (0,2 nm point par point et même un peu moins pour les meilleurs microscopes), ce qui correspond à un grossissement maximal de plus d'un million. Le MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale [8]. La colonne (figure II) est constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objective, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du diagramme de diffraction. L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  Pa. Un vide plus propre et poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon, qui s'insère au milieu de la colonne, entre les pièces polaires de la lentille objectif. L'appareil qui a été utilisé pour les mesures de nos échantillons est un TEM Philips CM20. Opérant à des tensions comprises entre 20 et 200 kv.



**Figure II.4.** Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission.

### II.3. Analyse thermique :

Cette méthode très sensible permet de déceler des phénomènes de faible importance thermique et d'opérer sur de petites quantités de produit (de 10 à 25mg). Lorsqu'un corps est soumis à un chauffage régulièrement croissant, le corps peut être le siège de plusieurs réactions qui sont soit le départ des différentes formes d'eau, soit sa décomposition, soit des réorganisations de sa structure. Généralement les appareils comportent deux méthodes thermiques couplées à savoir l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). [4-9]

#### II. 3.1. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique dans laquelle la différence de température entre la référence et l'échantillon est mesurée en fonction du temps ou de la température. Le sens de la différence de température permet d'apprécier si une réaction repérée sur la courbe par un pic, est exothermique ou endothermique. La température d'apparition de ces phénomènes est souvent caractéristique d'une substance. La température de l'ensemble peut être programmée sous une atmosphère contrôlée, sa variation est lente pour que l'équilibre s'établisse à chaque instant.

Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon et un échantillon de référence, dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. L'échantillon est placé dans une enceinte où l'atmosphère peut être contrôlée ; celle-ci peut être constituée d'un gaz inerte ( $N_2$ , dans la plupart des cas, He ou Ar) ou d'un gaz pouvant réagir avec l'échantillon ( $O_2$ ,  $CO_2$ , air et dans quelques cas,  $N_2$ ). Cette deuxième possibilité est particulièrement intéressante pour mettre en œuvre des réactions chimiques in situ impliquant une phase gazeuse. En chimie du solide, l'analyse thermique est couramment appliquée aux études de décomposition thermique des précurseurs inorganiques. Ces précurseurs, par décomposition thermique, conduisent en général à des oxydes (décomposition sous air ou  $O_2$ ). Elle permet de manière générale de déterminer les domaines de stabilité thermique sous différentes atmosphères des produits étudiés.

##### II .3.1.1. Appareillage et mesure

Nous avons utilisé l'appareil SDT 2960 TA Instruments du laboratoire (Figure II-5). Les enregistrements ont été effectués sous un débit d'azote (1,8 ou 8,4 L/h), entre la température ambiante et une température finale dépendant du composé analysé, avec une vitesse de montée en

température de 10°C/min. Le faible débit d'azote de 1,8 L/h est utilisé afin d'éviter tout dépôt sur les parois du four durant le traitement thermique ; l'influence de ce débit sur les seuils d'oxydation des produits étudiés est négligeable. Dans la thermobalance à fléau horizontal, l'échantillon repose dans une nacelle à fond plat placée à l'intérieur d'une enceinte et accrochée à la rainure se trouvant à l'extrémité d'un fléau en quartz relié à une balance électromagnétique. Une paire de diodes photosensibles mesure le déplacement du fléau lors d'une variation de masse de l'échantillon. Le fléau est instantanément ramené dans la position de référence (zéro), rigoureusement horizontale, par un courant envoyé au solénoïde de la balance à partir des photodiodes. Ce courant est proportionnel à la variation de la masse qui est ainsi enregistrée.



**Figure II.5.** Appareil d'analyse thermique SDT 2960 TA instruments.

### II. 3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

La thermogravimétrie aussi est l'association, de la pesée continue de substance participant à une réaction chimique donnée avec une variation linéaire de la température des substances en fonction du temps. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des substances sous forme

de vapeurs (eau,) ou gaz (CO, CO<sub>2</sub>, etc.) issues des réactions chimiques. Dans la thermogravimétrie, l'élévation de la température imposée aux substances soumises à la pesée continue peut-être assez importante, il est alors indispensable que les substances ainsi chauffées ne se volatilisent pas de façon appréciable. Cette restriction est valable aussi bien pour les substances pures que pour les phases mixtes dont la composition pourrait alors varier. Les solides sont en générale moins volatiles que les liquides, on comprend que la thermogravimétrie est surtout employée pour étudier les réactions.

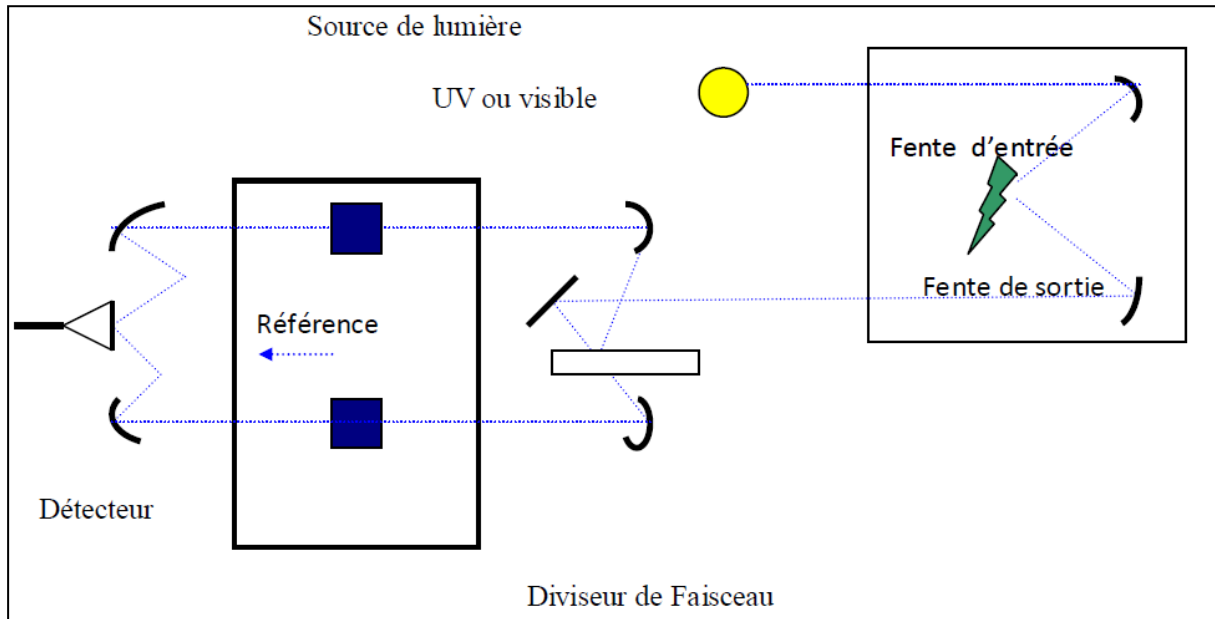
#### **II.4. UV-VIS liquide :**

##### **II.4.1 Définition :**

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du Changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [10]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [11], qui ressemble à des Courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un Spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le Site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorbé les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde et l'énergie de gap [12].

##### **II.4.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible :**

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une Solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [13].



**Figure II.6 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [13].

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmente. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [14].

#### II.4.3. La loi de Beer-Lambert :

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [10]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :  $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$

Ou bien sous sa forme actuelle est :  $A = \epsilon \cdot C \cdot l$

Avec :

A : absorbance

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

C : Concentration ( $\text{mol/L}$ ).

L : Epaisseur de la cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

(Une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou

Fluorescence du faisceau incident.) [13]

#### II.4.4. Appareillage [15] :

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement :

- D'une source lumineuse ;
- D'une cellule de mesure ;
- D'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- D'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- D'un dispositif d'affichage et de traitement du signal

##### ➤ Sources lumineuses

Beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources :

- une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).

-une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice

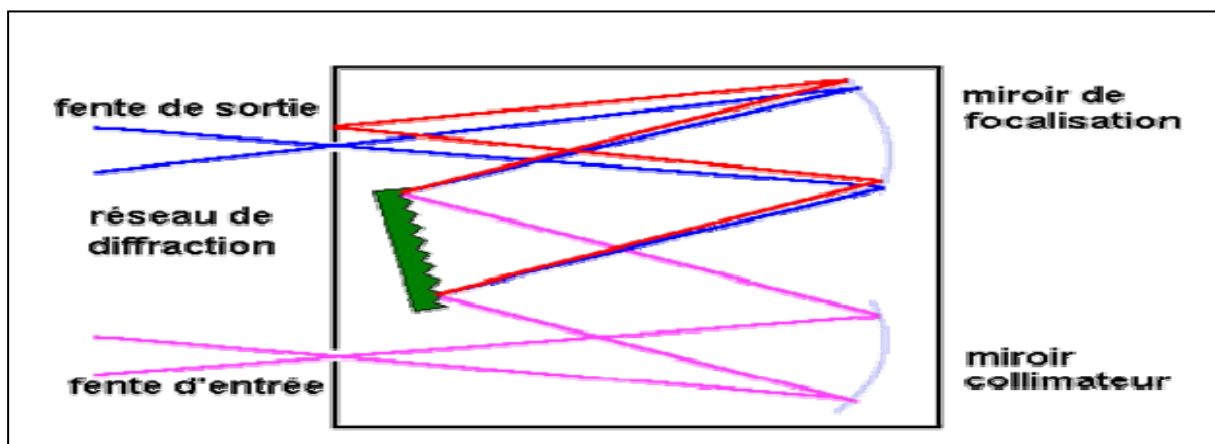
(Quartz) pour la partie visible du spectre (à partir de 350 nm). La lampe à arc xénon qui couvre tout le domaine de 200 à 1100nm, est utilisée pour les appareils de routine. Cette source plus énergétique est souvent utilisée. Elle est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1100nm.



**Figure II.7.** Lampe UV

➤ **Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur :**

Le monochromateur, est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre . Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de sortie.



**Figure II.8:** Monochromateur à réseau

➤ **Cellules**

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies. On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet.

➤ **Détecteurs**

Le signal lumineux est converti en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique.

On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium).

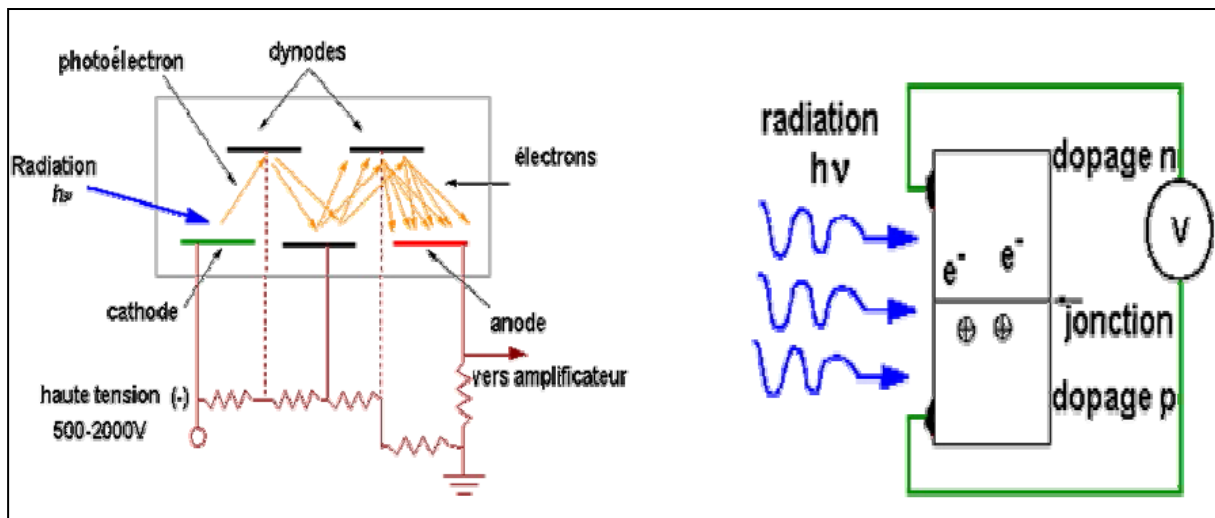


Figure II.9: photomultiplicateur

#### II.4.5. Applications :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative [14].

##### a) Analyse qualitative (identification des substances) :

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

##### b) Analyse quantitative :

Les mesures en UV/Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert ; qui relie dans certaines Conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

#### II.4. 6. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre :

La méthode de mesure consiste à mesurer directement le rapport entre le flux incident et le Flux transmis à travers l'éprouvette. Pour ces mesures, le spectrophotomètre fonctionne en Mode « double faisceau ». La transmission du filtre est obtenue en faisant le rapport entre le



Signal « voie échantillon » et le signal « voie référence ». Ce mode de fonctionnement permet de corriger les variations d'émission de la source et les variations de transmission de l'atmosphère sur le trajet optique du faisceau [16].

#### II.4.7. Energie de gap :

Pour déterminer la valeur du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, lorsque 'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre UV-VIS de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en applique le modèle de Tau :  $E = h\nu$  (ev)

$h\nu$  : est l'énergie photonique.

E : est le gap optique.

Pour un matériau à gap direct  $n=2$  et pour semi-conducteur à gap indirect  $n=1/2$ .

La conversion entre l'énergie du photon est la longueur d'onde est donnée par la relation :

$$E = h\nu \text{ (ev)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$$

Où :  $h=6,62 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup> kg /s

h: constant de Planck [17].

### II.5. La surface spécifique et la porosité :

#### II .5.1. Définition :

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Plus la surface spécifique d'un corps est grande, plus sa capacité d'adsorption augmente les molécules disposant d'une surface plus importante pour déposer.

##### II.5.1.1. Le principe :

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basée sur l'adsorption de gaz à basse température.

Ce principe permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon.
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessibles aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce aux forces de Van der Waals à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent sur les molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses.

### II.5.1.2. Préparation de l'échantillon :

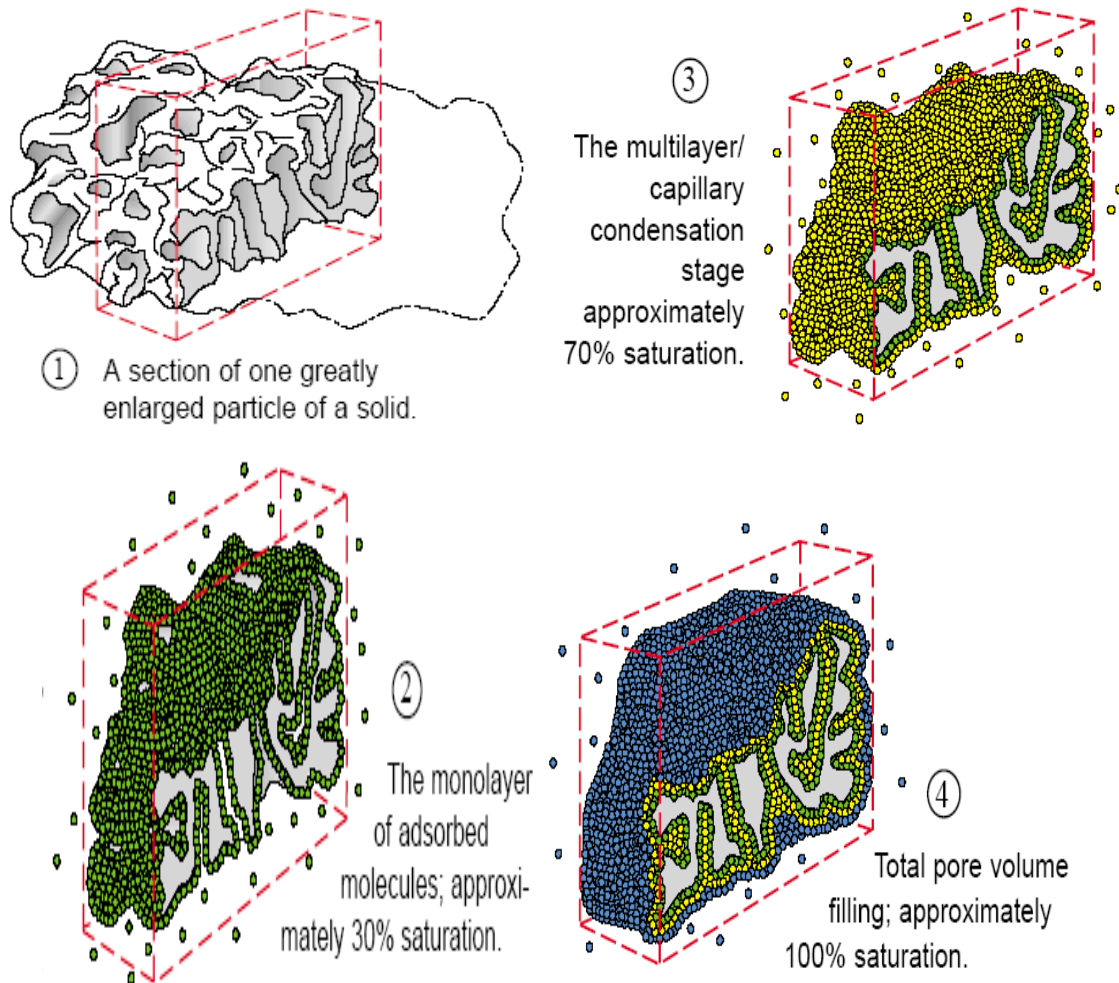
- Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de fragments.
- Le but est d'évacuer les molécules d'eau ou de CO<sub>2</sub> qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon.
- Pour cela, on procède au dégazage de l'échantillon sous vide et à température appropriée (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon) ; puis, la masse de l'échantillon dégazé est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique.

### II.5.1.3. Détermination de la surface spécifique :

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche :  $V_m$ . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :  $S = n \cdot S_m$

Où :  $S$  : Surface totale de l'échantillon,  $n$  : nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche,  $S_m$  : Surface d'une molécule de gaz

$S = [(6 \cdot 10^{23} \cdot V_m / 22214) S_m] / \text{masse de l'échantillon} = \text{surface spécifique en m}^2/\text{g}$  [18].



**Figure 10.** Le phénomène de surface spécifique

## II.5.2. La porosité :

### II.5.2.1. Définition :

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique comprise entre 0 et 1 (ou, en pourcentage, entre 0 et 100 %), qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. La porosité est aussi une valeur numérique définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

Où :

$$\Phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$$

- $\Phi$  est la porosité.

- $V_{\text{pores}}$  le volume des pores.
- $V_{\text{total}}$  volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores.

### II.5.2.2. La Mesure de la porosité :

Pour mesurer la porosité, on peut déterminer trois paramètres :

- $V_t$ , qui est le volume total de l'échantillon ;
- $V_s$ , qui est le volume de l'échantillon sans sa porosité ;
- $V_p$ , qui est le volume des pores.

### II.5.2.3. Les méthodes de mesure :

On distingue :

- Les mesures sur échantillons non-remaniés ;
- Les mesures sur des échantillons remaniés [19].

## II .6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons discuté les différentes méthodes de caractérisation. Nous avons également donné un aperçu sur les principales techniques de caractérisation utilisés pour nos échantillons ; spectrophotométrie UV-visible, diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à Transmission (MET) Analyse thermique (ATD et ATG), la surface spécifique et la porosité.

**Référence :**

- [1.] Louër, D. Microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X. in Journal de Physique IV (Proceedings). 2003. EDP sciences.
- [2.] Boussafeur, M. and L. Hadjéris, Elaboration par spray pyrolyse et caractérisations structurales de couches minces d'oxyde de zinc. 2012.
- [3]. Meziani, A., B. Dir, and M. Benbouzid, Evaluation de l'effet anti-corrosif d'un film de matériau nanoporeux porté sur une surface métallique. 2019
- [4] B. V. L'vov, Thermal Decomposition of Solids and Melts, 2007 Springer
- [5] E. Ruska : "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980) 113-116.
- [6] Knoll, M.: (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.) Manuscript of a lecture in the Cranz-Colloquium at the Technological University of Berlin on 4 June 1931, pp. 1-26.
- [7] M. Moncel, Méthodes physiques d'analyse en métallurgie, Référence M260, (1991)
- [8] J. Bernard and K. Miroslav, Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscopie, échantillons et diffractions, Référence M4134, (2008)
- [9] K. Pielichowski, J. Njuguna, "Thermal Degradation of Polymeric Materials", 2005, Rapra Technology Limited.
- [10] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [11] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de L'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [12] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.

- 
- [13] Benaïssa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant Synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [14] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur Des oxyhydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [15] Chebil L., thèse « acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudo monascepacia*: études cinétique, structurale et conformationnelle », institut national Polytechnique de lorraine, 2006.
- [16] J. Voyer, J. Dubard, J. Hameury, J-R. Filtz, Article « Etalonnage en transmission Spectrale de filtres pour lecteur de micro- plaque Elisa, Division Optique, 29 Avenue Roger Hennequin 78197 Trappes Cedex, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).
- [17] Mallet, C. (2010). *Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiényothiophène* (Doctoral dissertation).
- [18] Hlavackova, P. (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. *L'institut National des sciences Appliquées de Lyon*.
- [19] Ledru, Y. (2009). *Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse).



## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

---

### III. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons présenter le résultat théorique obtenus au cours de notre Travail concernant l'élaboration et la caractérisation des Semi-Conducteur sulfure de Zinc (ZnS) et les applications dans le domaine photo catalytique.

#### III.1. Les applications de ZnS dans le domaine photo catalytique :

Les applications des semi-conducteurs dépendent de leurs propriétés spécifiques, donc le choix d'un semi-conducteur se fait d'après l'ensemble de ses propriétés optiques, thermiques, électroniques, mécaniques, économiques. Dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé ( $n= 2,35$ ), et filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la gamme du visible. Le ZnS peut également trouver des applications en optoélectronique, comme matériau principal pour les diodes luminescentes, électroluminescences, cellules solaires. Ce composé peut être utilisé aussi comme matériel spintronique (magnéto électroniques) dans le domaine de la haute technologie. Le ZnS a été étudié en raison de ses larges applications comme phosphores et des catalyseurs [1].

#### III.2. Les applications Photo catalytique :

L'obtention de matériaux autonettoyants sous exposition solaire est actuellement l'application la plus importante, car les composés à dégrader sont présents à la surface (pas de problème de transfert de la phase fluide à la surface) et une cinétique « lente » est acceptable. Néanmoins, il existe des limites : salissures épaisses ou à développement rapide (algues, mousses, etc.). Une autre application intéressante concerne la purification et désodorisation d'air dans l'habitat ou autres espaces confinés, étant donné les faibles concentrations des composés toxiques (hors CO) irritants ou malodorants et des micro-organismes. Enfin, la possibilité de traiter des effluents gazeux ou aqueux, ou de rendre potable de « petites quantités » d'eau doit être évaluée au cas par cas : il existe des « niches » d'applications. Bien entendu, la photocatalyse peut être associée à d'autres méthodes. Elle s'applique aussi désormais au verre, à la céramique, à la peinture, aux lampes d'éclairage, aux revêtements routiers et aux cimentaires.

Plusieurs étapes technologiques ont été franchies avec les applications ménagères pour traiter les composés organiques volatils et moisissures, puis avec les revêtements intérieurs et extérieurs des bâtiments.

Elle est aussi appliquée à la dépollution de l'air : les dispositifs de décontamination de l'air peuvent se présenter sous un large spectre de traitement d'air-épuration, assainisseurs sous forme de lampes, brumisateurs qui dépolluent durablement l'atmosphère ambiante.



### III.3. Les Avantages de la photocatalyse pour le traitement de l'air :

Nous subissons directement, plus que nous ne choisissons, l'air que nous respirons. Le « droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé », mis en avant dans la loi sur l'air de décembre 1996, est admis dans notre société moderne où des analyses de qualité de l'air (air intérieur, effluents industriels, atmosphères des zones urbaines...) sont courantes et où des dispositifs permettant de l'améliorer sont progressivement mis en place. Des solutions techniques pour limiter les concentrations en polluants et autres composés organiques volatils (COV) existent, le plus souvent basées sur l'adsorption. Cependant, les méthodes utilisant la lumière, et plus particulièrement la photocatalyse, font partie des technologies émergentes. Comme on l'a vu précédemment, la photocatalyse s'est développée initialement pour le traitement d'effluents aqueux et ses applications pour le traitement de l'air sont plus récentes. La plupart des brevets dans ce domaine sont d'origine japonaise (80 %), bien que les brevets coréens et chinois soient en progression depuis 2001 (10 %). Le marché est émergent en Europe et aux États-Unis, en particulier pour l'air intérieur, même si le nombre de brevets européens reste Très limité. La photocatalyse présente plusieurs avantages par rapport aux procédés plus classiques : c'est un procédé destructif et un grand nombre de polluants peuvent être minéralisés à température et pression ambiantes, l'activation étant fournie par la lumière, le plus souvent dans le domaine des UV- Visible [2].

### III.4. Le spectre DRX et affiche ASTM de ZnS :

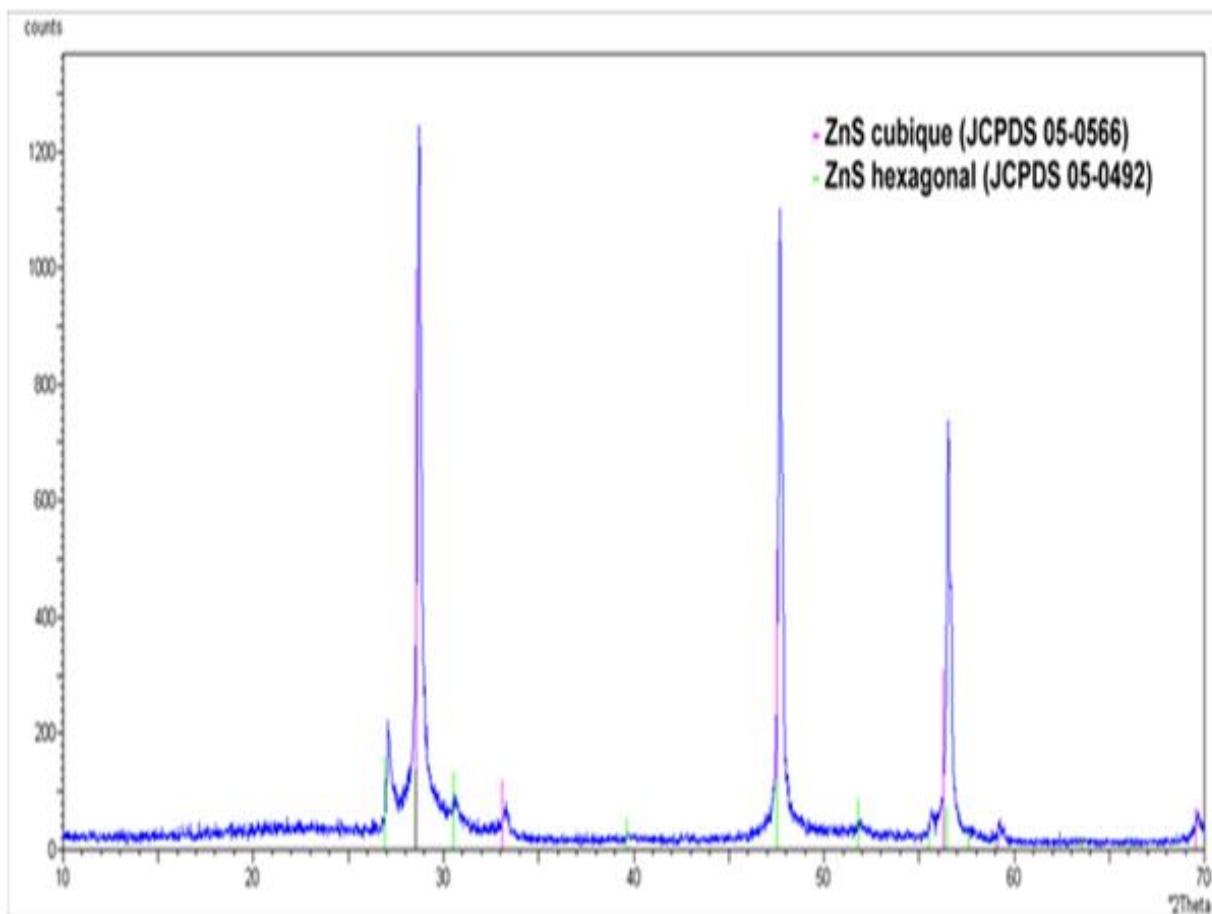
Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre des rayons X « *X Pert Pro de PHILIPS* » de la marque « *PANalytical* », utilisant les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  du cuivre.

Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des poudres élaborées, de confirmer la formation de la phase cristalline et d'évaluer la taille des cristallites.

La diffraction des rayons X constitue une empreinte de chaque matériau. L'identification de la structure d'un matériau est effectuée par une comparaison des diffractogrammes obtenus avec les données d'une base nommée JCPDS (Joint Comite Powder Diffraction Standard).

Le diagramme des rayons X d'une poudre de ZnS selon la table JCPDS 36-1451 est illustré sur la figure III.1. Qui représente la variation de l'intensité en fonction de  $2\theta$ . C'est à partir des données de ce diffractogramme propre du ZnS, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction. On observe 3 pic plus intense qui signifie que la structure

De ZnS.



III.1. Diffractogramme DRX expérimentale de poudre de ZnS

### III.5. Méthode de détermination le gap :

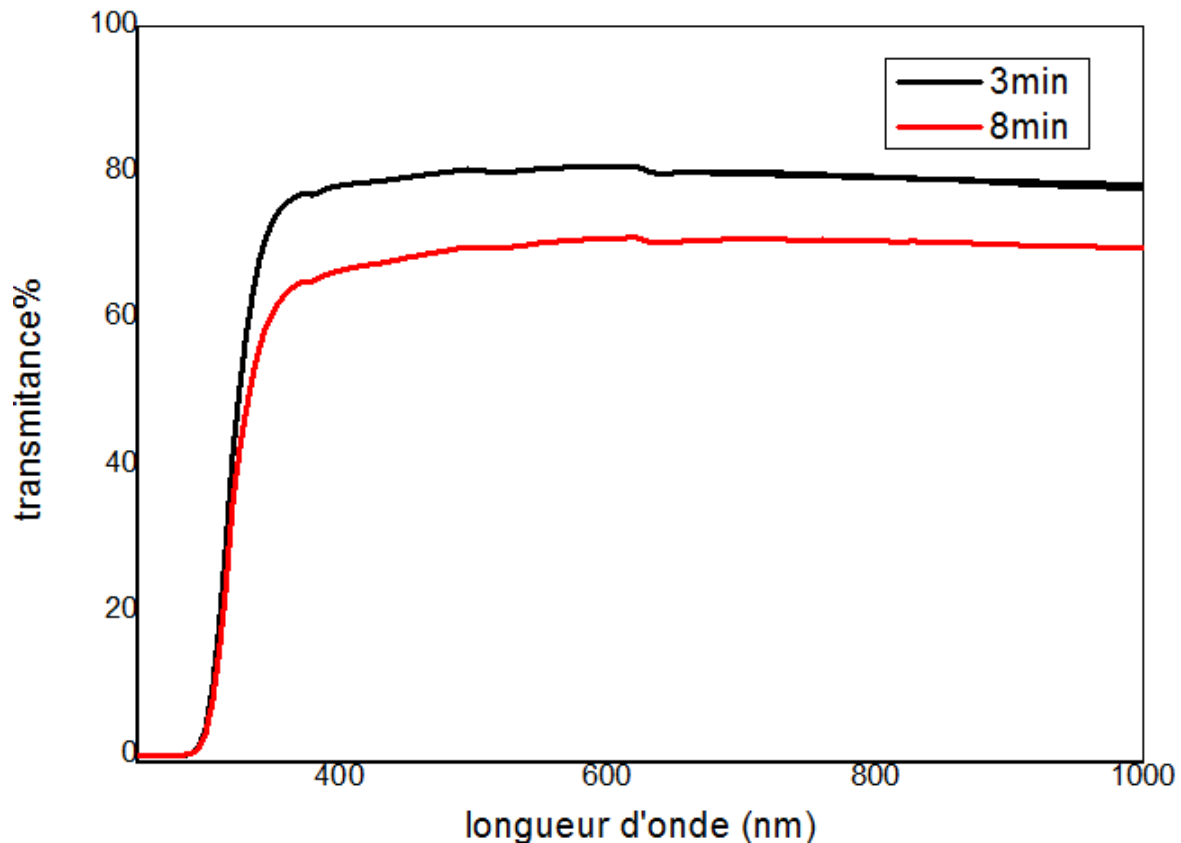


Figure III. 2. : Spectres de transmission de sulfure de zinc élaboré à différents temps en fonction de longueur d'onde.

### III.6. Calcul du gap optique et la largeur de bande :

A partir des spectres précédents obtenus dans le domaine UV-Visible, nous déterminerons la largeur de queue de bande d'absorption  $\alpha$ . Nous porterons en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  avec l'énergie du photon incident, on trace donc une courbe  $\text{Log } \alpha = f(h\nu)$ . L'énergie de chaque radiation est égale à :  $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , puisque nous disposons des valeurs des longueurs d'onde, on peut donc calculer les énergies correspondantes.

La transmittance  $T$ , fonction exponentielle du coefficient d'absorption  $\alpha$ , est donnée par la relation [4] :

$$T = \exp[(-d.\alpha)]$$

$$\text{Log}T = -d.\alpha \Rightarrow$$

Avec,  $d$  l'épaisseur de la couche absorbante et  $\alpha$  son coefficient d'absorption linéaire. Pour des énergies supérieures à 2 eV, donc pour des longueurs d'onde plus petite que  $\lambda = 620$  nm, une loi linéaire est observée. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient

D'absorption peut être exprimé par la relation.

$$A = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right)$$

$$\text{Log } \alpha = \left(\frac{hv}{E_{00}}\right) + \text{Log } \alpha_0$$

L'inverse de la pente de la droite de la relation ;  $E_{00}$ , est appelé « désordre ».

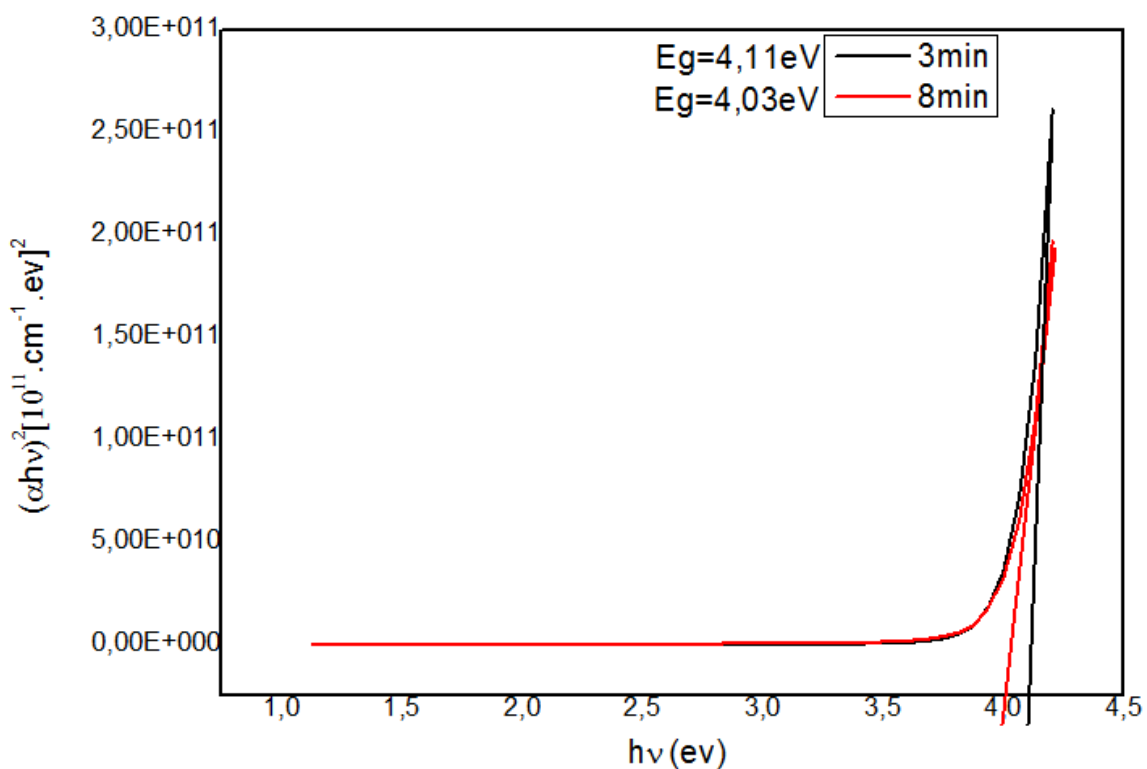


Figure III.3: montre la bande optique interdite pour ZnS à différents temps

Les valeurs du gap optique sont en accord avec les résultats (s.wageh et al), mais en réalité

Ces résultats sont peu plus larges on les compare avec la littérature [5]. Ceci peut être expliquer par le confinement quantique [3]. Cette large bande ; fait du ZnS un bon candidat

Comme couche tampon dans les hétérojonctions des cellules solaires.

### III.7. Méthode d'élaboration de ZnS (Coprécipitation) :

La synthèse de Coprécipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre. Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase.

La méthode de Coprécipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M.

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres

Indispensables pour la majorité des réactions de Coprécipitation car il détermine la nature et La stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la

Synthèse. Le control du PH est le point le plus important dans ce type de synthèse [3]

#### Reference :

[1] P.N.Favenec. Technologies pour les composants à semi-conducteurs, Ed. Masson, France (1996).

[2] Vu, Britte Hernu, and Nelly Olin, construire ou remove end reactant la Haute quality Environment: Edition revue et miser à jour de la RT200, et de la certification cequami Editions Eyrolles ,2011.

[3] [www.nrel.gov/biomass/renew\\_efficient.html](http://www.nrel.gov/biomass/renew_efficient.html) ; Benoit-Marqué F., Bois don M.P., Braun A.M., Olivers E., Meurette M.-T., Dégradation de composés organiques en phase gazeuse par photocatalyse et par photolyse V-UV, *Entropie*, **2000**.



**Conclusion  
générale**

## Conclusion générale

---

### 1. Conclusions :

Au cours de ce travail de mémoire de Master, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination d'un polluant organique (méthabenzthiazuron (MBTU)) par un procédé d'oxydation avancé en utilisant des matériaux élaborés au sein de notre laboratoire.

Dans un premier temps il a été procédé à la caractérisation de ces matériaux par plusieurs techniques (DRX, UV-Vis) et testés dans la photodégradation d'un polluant modèle, le MBTU.

Une étude théorique sur les détails de calcul de la bande d'absorption maximale de MBTU par la méthode DFT, en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) telle que mise en œuvre dans le logiciel de calcul de structure électronique ORCA.

### 2. Perspectives :

- Dans un premier temps il nous semble indispensable de compléter la caractérisation de ZnS étudiée par d'autres analyses telles que l'ATG, l'ATD, l'ACD et la caractérisation morphologique par Microscope Electronique à Balayage (MEB). La purification ultérieure de cette ZnS est indispensable et la même étude de caractérisation réalisée sur l'échantillon brute doit être effectuée sur le matériau pur.
- L'identification des intermédiaires réactionnels vont nous permettre d'éclaircir ou de mettre en évidence les mécanismes impliqués dans le milieu aquatique.



## Résume :

Dans ce travail nous avons étudiés les semi-conducteurs de sulfure de zinc par différent méthode. L'objectif de ce travail est l'étudié l'effet photocatalytique sur les propriétés de ce matériau. Pour ceci nous avons Analysées nos couches par diverses techniques : structurale, morphologique et optique.

La caractérisation structurale des films par DRX a montré que les films sont polycristallins Avec une structure hexagonale (wurtzite), l'exploitation des spectres de DRX nous a permis de Calculer la taille des grains. L'étude de surface a été effectuer par microscope électronique à Balayage. L'analyse optique des films a été réalisée à l'aide d'un spectromètre UV- Visible, qui a Montré que les films sont transparents dans le domaine visible avec une transmittance qui varie Entre 60%-80%, et que l'énergie du gap optique  $E_g$  diminue en fonction du temps de dépôt.

**Mots Clés**, sulfure de zinc (ZnS), photo catalytique, propriétés optiques, Propriétés structurale.

## ملخص

لقد درسنا في هذا العمل أشباه موصلات كبريتيد الزنك بطرق مختلفة. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التحفيز الضوئي على خواص هذه المادة. لهذا قمنا بتحليل طبقاتها من خلال تقنيات مختلفة: هيكلية وصرافية وبصرية.

أظهر التوصيف الهيكلي للأفلام بواسطة DRX أن الأفلام متعددة الكريستالات مع بنية سداسية (wurtzite) ، سمح لنا استغلال أطياف DRX بحساب حجم الحبوب. أجريت الدراسة السطحية عن طريق المسح بالمجهر الإلكتروني. تم إجراء التحليل البصري للأغشية باستخدام مقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية، والذي أظهر أن الأغشية شفافة في النطاق المرئي مع نفاذية تتراوح بين 60% -80% ، وأن الطاقة من الفجوة الضوئية على سبيل المثال يتناقص كدالة لوقت الترسيب.

**الكلمات المفتاحية:** كبريتيد الزنك (ZnS) ، التحفيز الضوئي ، الخواص البصرية ، الخصائص الهيكلية