



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued

Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Étude

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Thème

*Dégradation photocatalytique des polluants  
organiques par des nanocatalyseurs*

Soutenu le //2021

Présenté par:

- ✓ CHETEHOUNA Aicha
- ✓ MAMMERI Hana
- ✓ LOBZA Samira

Directeur de mémoire:

Dr. BOUDIAF Mousa

Devant le jury :

President :Mr Barani Djamel

Membre :Mr chaibia nasser

Membre :Mr Boudiaf moussa

Université d'el-oued

Université d'el-oued

Université d'el-oued

PROMOTION 2021



## Remerciements

Nous tenons à remercier notre Seigneur (Dieu) qui nous accompagne et nous donne la force de faire ce travail.

Tout d'abord, nous remercions notre **Dr. Boudiaf Moussa** du Département des sciences et technologies de l'Université d'Echahid Hamma Lakhder, pour ses suggestions, idées, astuces et suggestions encourageantes pour l'étude de ce sujet.

Enfin, nous ne pouvons oublier de remercier du fond du cœur nos parents pour être les encouragements, l'aide et le soutien surtout leur force qui a toujours été une source de motivation. Nous remercions ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à faire ce travail.

**"Après les nuages, il y a de la pluie et après la pluie il y a toujours du beau temps."**





## Dédicace

Tous les mots expriment la gratitude, l'amour, le respect aussi, juste que

Je dédie ceci à la fin des études de thèse :

À la source de la tendresse, au cœur blanc, au plus beau sourire de ma vie, à la femme  
la plus merveilleuse qui soit, **mon "cher mère"**.

Au joyeux, à l'homme le plus grand et le plus cher de l'univers, **mon "cher père"**.

Aux copines de lutte, de travail acharné et de persévérance, **Hana , Samira**

A toute la famille et amis

**AICHA**



## Dédicace

Tous les mots expriment la gratitude, l'amour, le respect aussi, juste que

Je dédie ceci à la fin des études de thèse :

À la source de la tendresse, au cœur blanc, au plus beau sourire de ma vie, à la femme

la plus merveilleuse qui soit, **mon "cher mère"**.

Au joyeux, à l'homme le plus grand et le plus cher de l'univers, **mon "cher père"**.

Aux copines de lutte, de travail acharné et de persévérance, **Aicha , Samira**

A toute la famille et amis

**HANA**



## Dédicace

Tous les mots expriment la gratitude, l'amour, le respect aussi, juste que

Je dédie ceci à la fin des études de thèse :

À la source de la tendresse, au cœur blanc, au plus beau sourire de ma vie, à la femme

la plus merveilleuse qui soit, **mon "cher mère"**.

Au joyeux, à l'homme le plus grand et le plus cher de l'univers, **mon "cher père"**.

Aux copines de lutte, de travail acharné et de persévérance, **Hana** , **Aicha**

A toute la famille et amis

**SAMIRA**

## Résumé

Les nanocatalyseurs présentent un domaine scientifique émergent en raison de leurs forte activité liées aux propriétés intrinsèques et la sélectivité.

Les photocatalyseurs jouent un rôle croissant dans la détection et l'élimination des polluants environnementaux persistants en raison de sa taille unique et de ses propriétés physico-chimiques..

**Les mots clé:** nanocatalyseur- photocatalytique- Polluants organiques- Homogène- hétérogène

## Abstract

Nanocatalysts present an emerging scientific field due to their high activity related intrinsic properties and selectivity.

Photocatalysts play an increasing role in the detection and removal of persistent environmental pollutants due to its unique size and physicochemical properties.

**key words:** Nanocatalyst- photocatalytic- Organic pollutants- Homogeneous- heterogeneous

## ملخص

تمثل المحفزات النانوية مجالاً علمياً ناشئاً نظراً لنشاطها العالي المتعلق بالخصائص الجوهريّة والانتقائيّة.

تلعب المحفزات الضوئية دوراً متزايداً في الكشف عن الملوثات البيئية الثابتة وإزالتها نظراً لحجمها الفريد وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

**الكلمات المفتاحية:** محفز نانوي- التحليل الضوئي- الملوثات العضوية- متجانس- غير متجانس.

## Liste des sigles et abréviations

DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy .
MEB	Microscopie électronique à balayage
$h,k,l$	: Indices de Miller.
keV	: kilo électronvolt.
$\theta$	: Angle de diffraction
$^{\circ}$	: Degré.
$\text{Å}$	: Angstrom.
$h^{+}$	: trous positifs
OH:	radicaux hydroxyles
P :	molécules organiques
POA:	Procédé d'Oxydation Avancée
ES:	Ecarlate Solophényl
BV:	Bande de Valence
$\text{H}_2\text{O}_2$ :	peroxyde d'hydrogène
$e^{-}$	: électron
SC:	Semi-Conducteur
UV:	Ultra Violet
Vis :	Visible
$\lambda$ :	Longueur d'onde
BC:	Bande de Conduction.

<b>SOMMAIRE</b>	
<b>Dédicace.....</b>	
<b>Remerciements.....</b>	
..	
<b>Résumé.....</b>	
Introduction générale.....	
<b>CHAPITRE I: Etat de l'art</b>	
1.1 introduction .....	5
1.2. Nano .....	5
1.2.1. Définition de la nanoscience .....	5
1.2.2.L'importance de la nanotechnologie.....	6
1.3 Nanocatalyse.....	7
1.4 propriétés du nanocatalyseur : .....	8
1.5. Aspects Futurs de la Nanocatalyse: .....	8
I.6. Les nano-objets .....	9
I.6.1 Les processus de synthèse de nano-objets: .....	10
I.6.2 Chimie des Nanoparticules: .....	10
1.7.Méthodes de synthèse : .....	11
1.7.1- Sol-gel: .....	11
1.7.1.1. Généralités sur le sol-gel: .....	11
1.7.1.2. Principesol-gel:.....	12

1.7.2 Méthodes physiques .....	13
1.7.3. Méthodes chimiques : .....	15
1.7. Nanophotocatalyseurs dans le traitement de l'eau .....	17
Références bibliographiques .....	
<b>CHAPITRE II: Méthodes d'analyse</b>	
II.1 Méthodes d'analyse: .....	27
II.2 Diffractométrie de rayons X (DRX): .....	27
II.2.1 RAYONS X: .....	27
II.2.2 Diffraction des Rayons-X: .....	27
II.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB): .....	29
II.3.1 Principe de fonctionnement du MEB: .....	29
II.4 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).....	32
II.4.1 Principe de fonctionnement .....	33
II.5 Spectrophotométrie UV-Visible: .....	34
a. Définition : .....	34
b. Principe : .....	34
c. La loi de Beer Lambert : .....	34
II.6 Spectroscopie infrarouge (IR):.....	37
II.6.1 Principe: .....	37
a. Avantages.....	38
b. Inconvénients.....	38

Références bibliographiques .....	
<b>CHAPITRE III: Photocatalyse des polluants organiques</b>	
III.1 introduction: .....	42
III.2 LaPhotocatalyse:.....	42
III.2 .1Catalyse : .....	42
III.2.2Catalyseur .....	42
III.2.3 Laphotocatalyse:Aspectgénéral .....	42
III.3 Procédésd'oxydationavancée(POA).....	43
III.4 Les radicaux hydroxyles.....	44
III.5 Définitionetprincipe delaphotocatalyse .....	45
III.5.1 Paramètres influençant le processus catalytique .....	48
a. Concentration en catalyseur:.....	49
b. Concentration initiale en polluant: .....	49
d. pH .....	49
e. Accepteurs d'électrons (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ...) .....	50
f. Flux lumineux: .....	50
III.5.2 Avantage de la photocatalyse: .....	51
III.5.3 Applications de la photocatalyse: .....	51
III.6 Polluants organiques:.....	51
III.7 La photocatalyse pour l'élimination des polluants: .....	52
III.7.2 Photolysedel'ozone(O <sub>3</sub> /UV).....	53

III.7.3 PhotolysedeH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	53
Références bibliographiques.....	
Conclusion générale .....	

## Table des figures

<b>Figure I-1:</b> Une comparaison des tailles de nanomatériaux .....	6
<b>Figure I-2 :</b> Différence entre homogènes, hétérogènes et nano-catalyseurs .....	8
<b>Figure I-3:</b> Approches Top-down et Bottom-up de fabrication des nanomatériaux. ....	10
<b>Figure I.4:</b> Synthèse de nano particules par laméthodesol-gel. ....	13
<b>Figure I.5 :</b> Principe de dépôt par évaporation thermique (a),pulvérisation cathodique (b) etablacion laser (c). ....	14
<b>Figure I. 6:</b> Synthèse de nano particules par la méthode solvothermale (a) ethydrothermale (b).].....	16
<b>Figure II-1:</b> Schéma du principe de la méthode DRX avec la représentation d'interférences des ondes diffusées. ....	28
<b>Figure II-2:</b> Schémadubalayageangulaireeffectuépar le détecteur dudiffractomètre .....	28
<b>Figure II-3:</b> Illustration de la technique de mesure $\theta/2\theta$ .....	29
<b>Figure II-4:</b> Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon. ....	31
<b>Figure II-5:</b> Spectre énergétique de l'émission électronique. ....	31
<b>Figure II-6:</b> Coupe d'une colonne Joël 35CF (document CMTC) et schéma de principe du microscope électronique à balayage. ....	32
<b>Figure II-7 :</b> Un modèle atomique pour montrer la formation de rayons X à dispersion d'énergie.....	33
<b>Figure II-8:</b> principe de la loi Beer-Lambert.....	35
<b>Figure II-3:</b> principe de fonctionnement du spectrophotomètre. ....	36
<b>Figure II-4:</b> transmission. ....	37
<b>Figure II-5:</b> Réflexion. ....	37
<b>Figure III-2:</b> Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles. ....	45
<b>Figure III-3:</b> Principe de la photocatalyse hétérogène. ....	47

<b>Figure III.4:</b> Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse. ....	48
<b>Figure III-4:</b> Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique. .....	50
<b>Figure III.4:</b> Inter conversion azo/hydrazo dans le cas de l'amarante. ....	52

# **Introduction générale**

---

### INTRODUCTION GENERALE

- L'expansion rapide de divers secteurs manufacturiers a un impact négatif.

Depuis la révolution industrielle, les industries contiennent des eaux usées constituées de polluants organiques et inorganiques en concentrations élevées. Par exemple, dans diverses industries, y compris les textiles, la peinture, les produits pharmaceutiques, l'impression, le cuir, le papier et les tapis, il existe un grand nombre de polluants aromatiques à partir desquels de nombreux types de composés nitrés et de colorants sont produits quotidiennement.

De grandes quantités de colorants sont utilisées dans l'industrie textile dans le monde entier, ce qui représente une menace sérieuse pour la qualité de l'eau et l'environnement en général. Ces déchets nécessitent des procédés d'élimination ou de récupération.

Des agents chimiques peuvent être utilisés pour éliminer les colorants. Ces technologies coûteuses ne détruisent pas définitivement ces composés.

Anastas et Warner en 1998 [1] ont proposé douze principes appelés Principes de la chimie verte pour éliminer et réduire les produits chimiques et les procédés nocifs pour l'environnement. Le développement de catalyseurs pour remédier se problème est l'un des principes fondamentaux de la chimie verte. Ces principes stipulent que les réactifs catalytiques sont préférés aux réactifs stœchiométriques car les réactifs catalytiques sont utilisés en petites quantités.

Les méthodes d'oxydation avancées sont également l'une des méthodes actives pour la destruction complète des polluants organiques. Cependant, la photocatalyse est l'une de ces techniques qui a été le sujet de nombreux projets de recherche. Ces photocatalyseurs sont des matériaux très prometteurs dans leurs capacités à décomposer des composés organiques en molécules simples telles que le dioxyde de carbone, l' $H_2O$  et les acides minéraux. Leur mode d'action repose sur l'adsorption de photons d'un niveau énergétique supérieure ou égale à la bande interdite conduit ainsi à la génération des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Ces électron-trou engendré sont apte à se combiner ou attaquer les composés organiques présentés à la double couche électrochimique du photocatalyseur par un processus redox. Notons que, les trous générés par le photocatalyseur peuvent facilement transformer les molécules d'eau (milieu aqueux) en radicaux hydroxyles  $HO\cdot$ . Ces derniers attaquent agressivement les effluents organiques présents en solution (photolyse indirecte). D'autre part, les trous sont aptes à oxyder par voie directe les effluents organiques (photolyse directe).

Cette note comprend le mode d'action des nanocatalyseurs, qui présente une des applications les plus importantes des nanoparticules associées à la catalyse.

En outre, un catalyseur est défini comme une substance qui provoque une accélération de la vitesse d'une réaction chimique sans qu'elle soit affectée par le processus. Il peut donc rendre la réaction plus rapide et plus sélective.

Par ailleurs, la photocatalyse suit le même chemin de la catalyse avec l'ajout de la lumière pour activer le photocatalyseur d'où la nomenclature (photocatalyse).

Dans ce travail une brève synthèse bibliographique sur la photocatalyse de polluants organiques par des nanocatalyseurs.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres:

- **Chapitre I:** - Exhipe une présentation générale sur la nanotechnologie et les méthodes de synthèse des nanocatalyseurs.
- **Chapitre II:** - Exhipe un aperçu sur les méthodes d'analyses.
- **Chapitre III:** - Présentation des concepts de base de l'élimination photocatalytique des polluants.

# **CHAPITRE I**

**État de l'art**

## 1.1 introduction

La catalyse est l'un des principes les plus précieux parmi les douze principes de la chimie verte. Cette technique se traduit par l'utilisation d'un ensemble de principes conduit à la réduction ou élimination de substances dangereuses lors des procédés industriels.

Ces dernières années, la nanocatalyse est devenue un domaine scientifique émergent en raison de sa forte activité, sélectivité et productivité. La taille nanométrique, la forme, rapport surface / volume confèrent des propriétés uniques aux nanocatalyseurs en raison des changements structuraux et électroniques par rapport aux matériaux ordinaires.

## 1.2. Nano

La nanotechnologie est l'une des technologies modernes qui nécessitent de nombreuses recherches et études. Nous pouvons donc appeler notre prochaine ère "L'ère du nano". La nanotechnologie aura de nombreux impacts dans le domaine de la vie et de la fabrication de produits chimiques.

### 1.2.1. Définition de la nanoscience

Le préfixe "nano" est renvoyé à un préfixe grec signifiant "nain" ou quelque chose de très petit et décrit mille milliards d'un mètre ( $10^{-9}$  m). Nous devons distinguer entre les nanosciences et la nanotechnologie. La nanoscience est l'étude des structures et des molécules sur les échelles de nanomètres comprenant entre 1 et 100 nm et la technologie qui l'utilise dans des applications pratiques telles que des appareils, etc. est appelée nanotechnologie [2]. À titre de comparaison, il faut se rendre compte qu'un seul cheveu humain est de 60 000 nm d'épaisseur et l'ADN double hélice à un rayon de 1 nm (figure 1-1) [3]. Le développement des nanosciences peut être attribué à l'époque des Grecs et des démocritéens au 5<sup>ème</sup> siècle avant JC, lorsque les scientifiques ont examiné la question de savoir si matière est continue et donc infiniment divisible en pièces petites, indivisibles et indestructibles, quels scientifiques appellent maintenant des atomes.

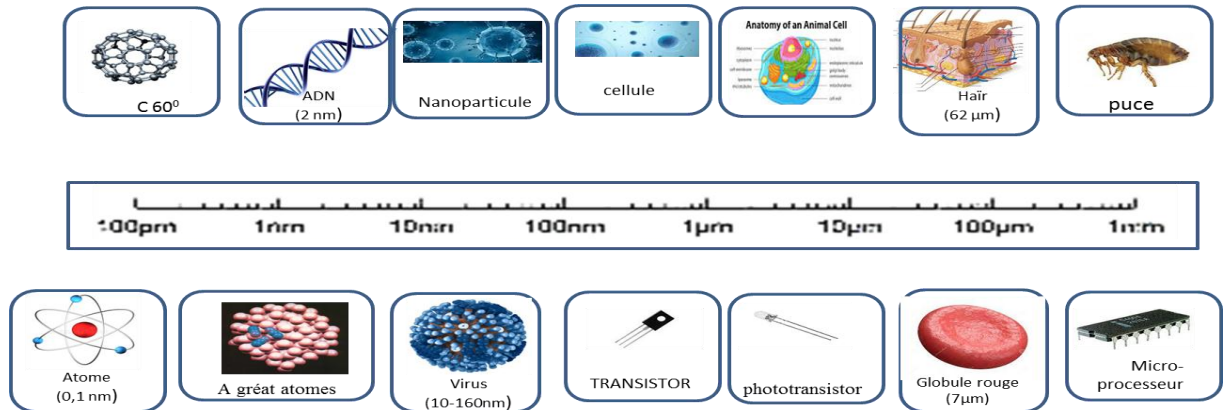


Figure 1-1: Comparaison des tailles de nanomatériaux [3]

### 1.2.2. L'importance de la nanotechnologie

La nanotechnologie est considérée comme une cinquième génération de technologies dans le monde de l'électronique. Ses révolutions technologiques pouvant être classée sur la base qu'ils ont passé plusieurs générations qui sont [4].

#### - La première génération

Utilisez la lampe de poche électronique, y compris le téléphone et la télévision.

#### - La deuxième génération

La découverte du transistor et la propagation de ses applications.

#### - Troisième génération

Représenté la découverte des circuits intégrés (IC Integrate - Circuit) c'est une très petite pièce formée pendant des périodes qui a conduit a un saut important dans le développement et la réduction du volume des circuits électroniques traduit par la réduction du volume de nombreux appareils, et augmenté leurs efficacités et élargis ses fonctions.

#### - Quatrième génération

L'utilisation de microprocesseurs qui a fait une énorme révolution dans le domaine de l'électronique grâce à la production d'ordinateurs personnels et de puces en silicium qui a fait des progrès dans de nombreux domaines scientifiques et industriel.

#### - Cinquième génération

Connue sous le nom de nanotechnologie. C'est la génération actuelle, grâce à cette nanotechnologie, il est devenu possible d'affronter les virus, de traiter des maladies incurables comme le cancer et d'effectuer des opérations majeures sans chirurgie, par l'introduction d'un petit appareil à l'échelle nanométrique à l'intérieur des veines humaines. leurs application dans

l'industrie d'une manière vaste a apporter de grands avantages économiques aux pays qui l'utilisent [5].

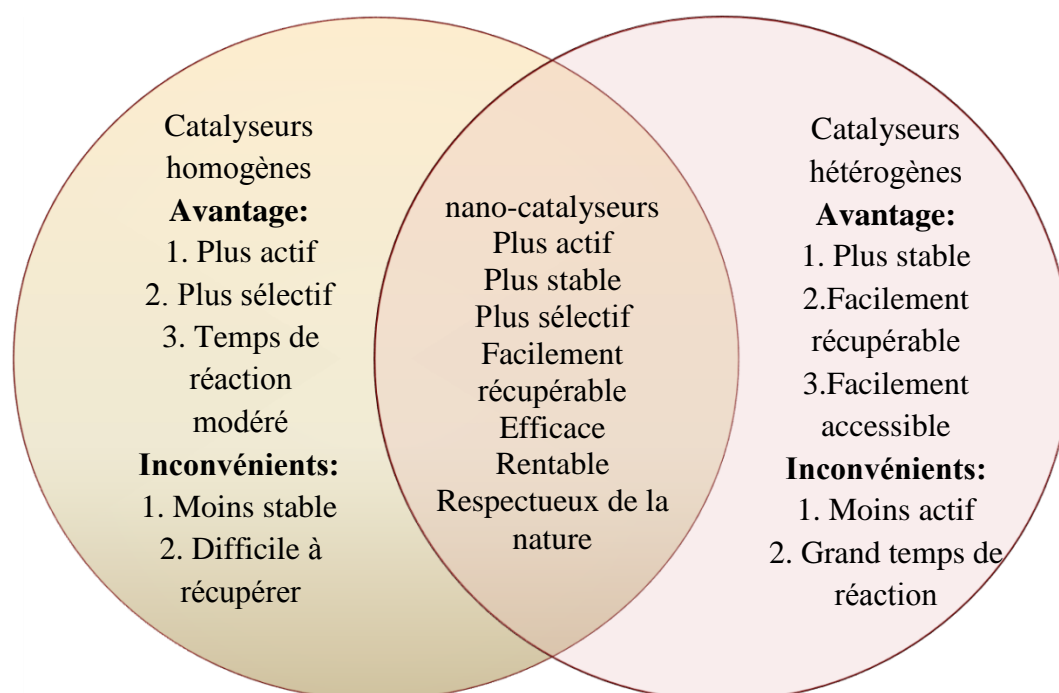
### 1.3 Nanocatalyse

La catalyse est l'une des utilisations pionnières des nanoparticules. Différents composants et matériaux tels que l'aluminium, le fer, le dioxyde de titane et la silice ont été utilisés comme catalyseurs de forme nanométrique au cours des dernières décennies [6,7]. En tout cas une clarification appropriée de son comportement synergique gigantesque et malgré que tout n'ait été complètement compris, les NP possèdent une superficie énorme qui lui confèrent un résultat bénéfique sur le temps et la sélectivité d'une réaction.

La structure, les propriétés dépendantes de la forme du matériau et sa taille peuvent également donner une incidence sur le mouvement des réactifs à l'alentour d'un matériau. D'où l'importance de s'enquêter sur la relation entre la diffusion, l'adsorption et la désorption des réactifs et produits avec la forme, la taille et la sélectivité des nanocatalyseurs [8,9]. Par une meilleure compréhension de ceux-ci, un chercheur peut concevoir et développer des nanocatalyseurs adéquats pour une telle ou telle réaction.

Chacun de ces points d'intérêt permettra de renforcer l'objectif de synthétiser des nanocatalyseurs en vue de rendre le mécanisme réactionnel plus compétitif, de consommer moins d'énergies et de produire moins de déchets qui aident à contrer l'effet écologique provoqué par notre dépendance au processus de synthèse classiques.

Les nanoparticules sont perçues comme les catalyseurs de la génération modernes occupent une position avancée dans l'industrie à cause de leurs propriétés remarquables et la possibilité de les appliquer dans différents domaines à savoir: la fabrication de produits chimiques, stockage d'énergie, l'électronique...etc. La Figure 1-2 montre une distinction fondamentale entre les catalyseurs homogènes, hétérogènes et nano.



**Figure I-2 :** Différence entre homogènes, hétérogènes et nano-catalyseurs [8,9]

#### 1.4. Propriétés des nanocatalyseurs :

On peut comprendre le phénomène de la nanocatalyse par l'étude de l'influence des propriétés caractéristiques des nanomatériaux sur la réaction catalytique. On peut classer ces propriétés caractéristiques qui affectent de manière vitale leurs actions synergiques comme suit:

- **La** quantité de la matière active, la longueur de la liaison, les paramètres de réseau, la densité et l'énergie de liaison.
- **Les** propriétés intrinsèques dépendent de la densité de l'énergie de liaison.
- **Les** Propriétés communes de la densité d'énergie de la liaison et l'énergie cohésive de l'atomique.

#### 1.5.Aspects Futurs de la Nanocatalyse:

Il est à noter que la catalyse est également un domaine de recherche très ancien, mais elle reste très dynamique en raison de ses avantages particuliers. Le développement de la nanoscience ouvre de nouvelles opportunités dans ce domaine. L'application des nanoparticules en tant que catalyseurs n'est pas très récente, mais notre capacité à modéliser et caractériser ces nanoparticules par rapport à leurs activités catalytiques a préservé la durée de vie de cette discipline. Le concept de la nanocatalyse est connu depuis les années 1950 [10,11]. En 1986, pour la première fois, Haruta et al [12] ont rapporté l'activité catalytique des

nanoparticules d'or (Au) dans l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène à basse température. Après cette découverte, une très vieille idée conventionnelle de l'or pour son inertie vis-à-vis des réactions chimique a été complètement changée et une nouvelle porte vers des applications intéressantes des matériaux nanométriques en catalyse a été ouverte.

La nanocatalyse a l'avantage d'une catalyse à la fois homogène et hétérogène, c'est-à-dire une activité catalytique et une sélectivité élevée comme la catalyse homogène, la recyclabilité et la séparation du catalyseur après l'achèvement de la réaction, ce qui le rapproche de la catalyse hétérogène. Les systèmes catalytiques hétérogènes traditionnels présentent deux inconvénients principaux par rapport à leurs homologues homogènes:

- Une surface réduite accessible aux molécules de réactifs, limitant ainsi leurs activités catalytiques [13].
- Une consommation inutilement élevée de matériaux catalytiques coûteux [14].

Les matériaux catalytiques à l'échelle nanométrique peuvent résoudre ces problèmes en augmentant le rapport surface / volume ( $S / V$ ) [15,16].

Ces spécifications sont à la base du statut actuel de la nanocatalyse.

Les progrès de la nanocatalyse au cours des dernières années avec les développements actuels ouvrent une nouvelle vision de la nanocatalyse et de ses aspects futurs tels que la conception, la synthèse et la formulation inspirées de matériaux catalytiques importants sur le plan industriel et biologique. En outre ces aspects futurs de la nanocatalyse, ses préoccupations énergétiques et environnementales marque également l'attention.

## I.6. Les nano-objets

Les nanoparticules ou nanomatériaux ont une, deux ou trois dimensions externes à l'échelle nanométrique, entre 1 et 100 nanomètres, Parmi les nanoparticules, trois classes peuvent être distinguées:

- **les nano-feuillets, nano-platsou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes des éléniure de cadmium, etc.)
- **les nano-fibres, nano-tubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure,

- **les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent être utilisés sous forme de poudre, de suspension liquide ou gel.

### I.6.1 Procédés de synthèse de nano-objets:

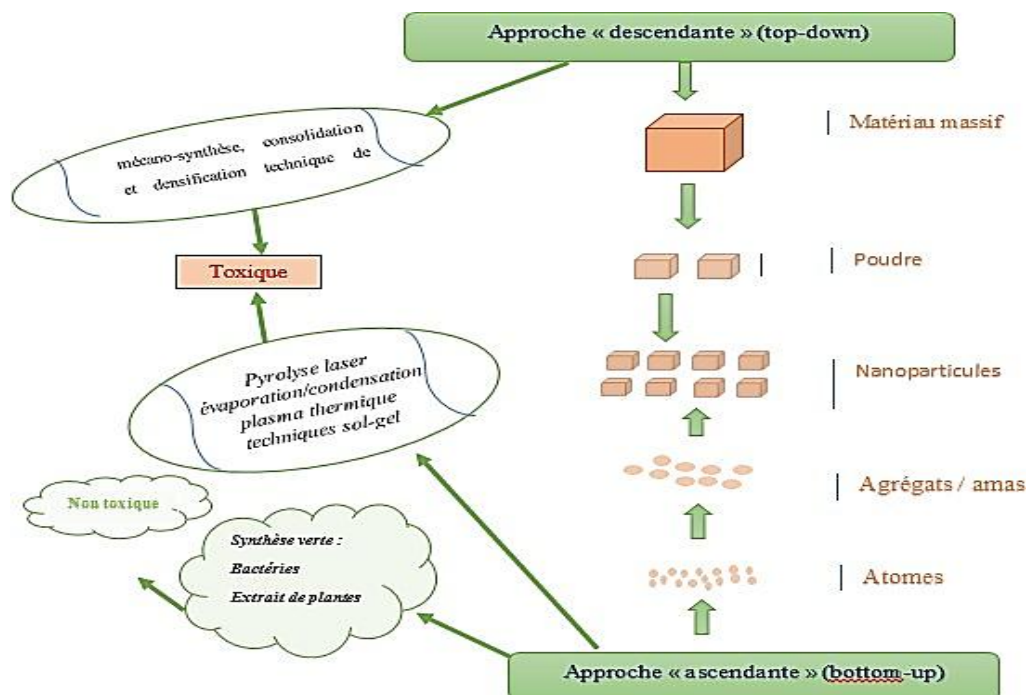
Fondamentalement, quelle que soit la méthode de synthèse choisie, il existe deux approches différentes (Figure I-3):

#### a) Descendant (Top-down):

Ce procédé consiste à fractionner un matériau massif jusqu'à obtenir la dimension voulue.

#### b) Ascendant (Bottom-up):

Contrairement au précédent, ce procédé repose sur l'assemblage de la matière atome par atome, pour construire à la fin un matériau de dimension souhaitée.



**Figure I-3:**Approches Top-down et Bottom-up de fabrication des nanomatériaux [17].

### I.6.2 Chimie des Nanoparticules:

Dans la littérature, diverses méthodes ont été rapportées pour la synthèse de matériaux à l'échelle nanométrique comme le sol-gel [18,19], l'auto combustion sol-gel [20,21], l'énergie

hydrothermale [22,23], la microémulsion [24,25], co-précipitation chimique [26,27], pyrolyse par pulvérisation [28,29] etc. Comme une limitation émerge dans sa définition de sa taille, la science des nanoparticules repose essentiellement sur deux choses :

- L'union des NP tout autour de la taille / forme contrôlée.
- La manière sous-atomique de traiter de découvrir des utilisations plus spécifiques des NP en particulier en nanocatalyse.

La préparation de NP de taille contrôlée est principalement fabriquée en utilisant divers opérations de stabilisation, par exemple des ligands, des tensioactifs, des polymères, etc. La sélectivité et la réactivité des NP ont une importance fondamentale car elles peuvent avoir un impact sur le déroulement d'une réaction qui repose essentiellement sur la surface spécifique des NP. Dans ce sens, la sélectivité et la réactivité des NP reposent essentiellement sur deux préoccupations, par exemple

- a. le contrôle de la structure et de la morphologie de surface.
- b. le contrôle des compositions de surface [30].

La recyclabilité du nanocatalyseur continue comme le goulot d'étranglement pour l'utilisation moderne des NP. Les NP magnétiques sont devenus un matériau de détachement vigoureux, exceptionnellement efficace et rapide avec de nombreux points d'intérêt contrastés et l'isolement du produit et du catalyseur par des méthodes par rapport à d'autres techniques physiques, par exemple l'extraction de fluide, la chromatographie, le raffinage, la filtration ou la centrifugation [31]. Le nanocatalyseur immobilisé sur des nanomatériaux trop paramagnétiques peut être efficacement isolé des éléments en raison d'une coopération solide entre les nanoparticules magnétiques et un champ magnétique externe appliqué, et il peut très bien être à nouveau dispersé efficacement sans le champ magnétique en raison de sa non-apparition.

## **1.7.Méthodes de synthèse :**

### **1.7.1 Sol-gel:**

#### **1.7.1.1. Généralités sur le sol-gel:**

Le terme sol-gel (solution gélification) a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen en 1845 [32] en mettant en évidence la formation d'un verre solide à partir de l'acide silicique exposé à l'air humide. Il a fallu attendre une centaine d'années pour voir la

première utilisation industrielle du procédé sol-gel par la firme allemande Shott- Glaswerke. Le premier brevet a été déposé en 1939 par cette même société pour un procédé de dépôt sol-gel par méthode de trempage (dip-coating) de  $\text{SiO}_2$  destiné à la fabrication de rétroviseur [33]. Dans les années 60, ce procédé a été utilisé dans d'autres domaines pour l'élaboration de catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ , pour des revêtements de surfaces destinées à une application en optique, pour les dépôts en couches minces et pour l'enrobage de fibres de verre [34]. Aujourd'hui, à partir du procédé sol-gel, il est possible de synthétiser des matériaux de différentes formes, d'une grande pureté pour des domaines d'applications variés tels que l'optique [35,36], l'électronique [37], le cosmétique, le biomédical et la catalyse. Quelques exemples peuvent être cités : des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique, des détecteurs infrarouges dans l'électronique, des revêtements antireflets dans l'automobile, des poudres composites pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou dans le biomédical et des absorbants UV incorporés dans des crèmes solaires et des lotions pour des applications cosmétiques.

#### 1.7.1.2. Principe de sol-gel:

Le procédé sol-gel est une technique dite de « chimie douce » à basse température, inférieure à celles des méthodes conventionnelles le plus souvent modérée, proche de l'ambiante. Ce procédé d'élaboration de matériaux permet la synthèse de verres, de céramiques, de composés hybrides organo-minéraux, de matériaux originaux et de photocatalyseurs en poudre à partir de précurseurs en solution. Généralement, le procédé sol-gel est utilisé pour élaborer des oxydes métalliques. L'élaboration de ces matériaux à partir de cette technique correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » (suspension de particules colloïdales de 1 à 1000 nm au sein d'un liquide) vers un état colloïdal appelé « gel ». Le sol est la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel métallique dans un solvant organique (alcool : éthanol, méthanol...) [38].

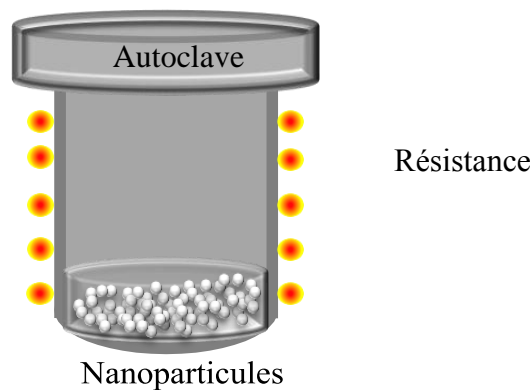
Le passage du « sol » au « gel » est une succession de trois étapes de fabrication. La réaction débute par une hydrolyse (action de l'eau) conduisant à la formation de groupes M-OH (M : métal). Cette réaction est suivie d'une polycondensation permettant la formation d'un réseau covalent de liaisons M-O-M tridimensionnel (liaisons de Van Der Waals). Ces deux réactions aboutissent à la gélification, c'est-à-dire au passage du sol au gel à température ambiante, d'où le terme de « chimie douce ». Ce gel peut avoir un caractère rigide, comme le gel de silice ou un caractère élastique comme la gélatine.

La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement des matériaux de grande pureté et homogène avec des mises en forme diversifiées, à savoir des poudres, des fibres ou des couches minces.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel suivant la nature des précurseurs (organique, inorganique) et des solvants :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures, halogénures...) dissous dans une solution aqueuse. Cette méthode peu coûteuse est rarement utilisée, car elle est difficilement contrôlable. Elle reste privilégiée pour l'obtention de matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique**: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques, d'acétates ou de carboxylates dans des solutions organiques. Cette méthode très onéreuse permet de contrôler facilement la granulométrie.

Indépendamment de la synthèse et suivant l'application, les gels doivent être séchés par la suite pour évacuer les solvants. Ce séchage peut être effectué en conditions atmosphériques ou supercritiques afin d'obtenir des xérogels ou des aérogels respectivement (Figure I.4).



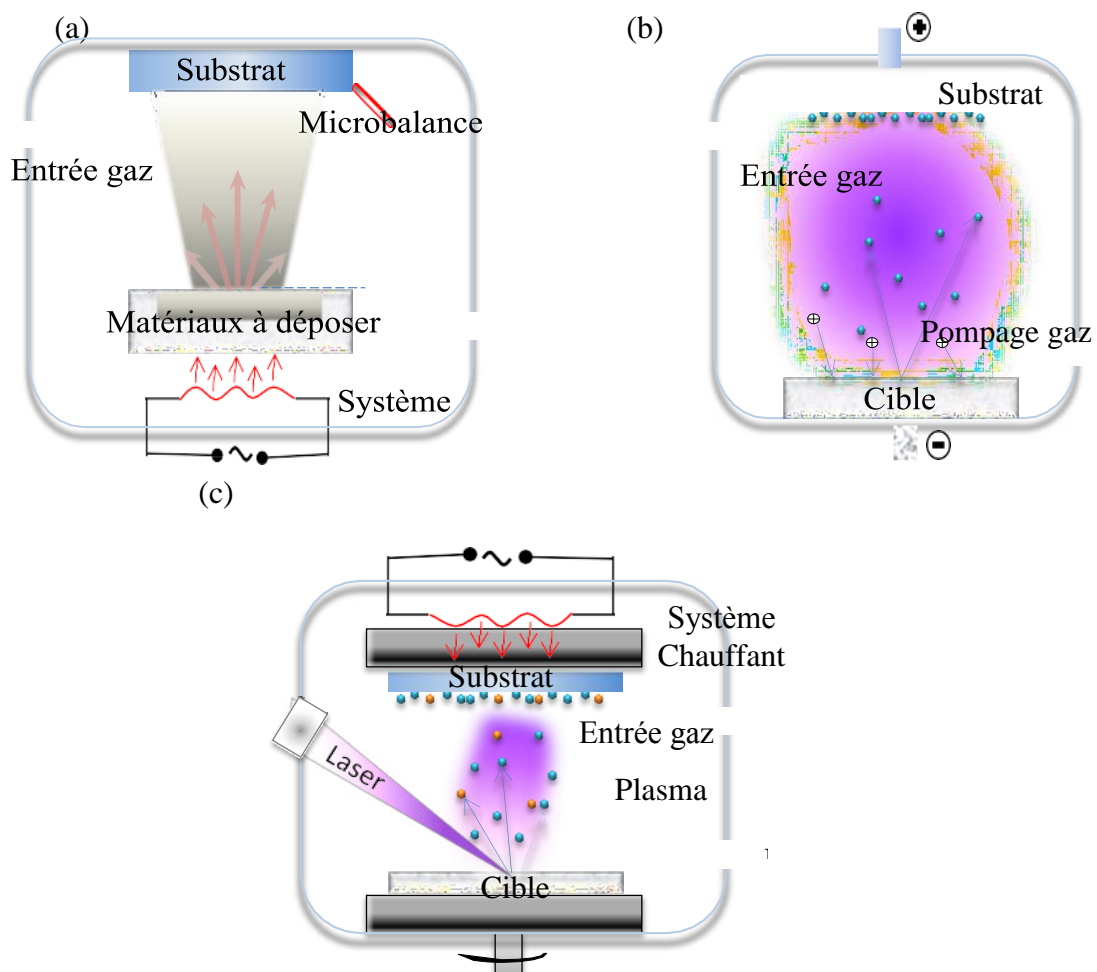
**Figure I.4** Synthèse des nanoparticules par la méthode sol-gel. [38]

### 1.7.2 Méthodes physiques

Le principe d'élaboration des nanoparticules par voie physique est réalisé le plus souvent à partir d'une phase vapeur. L'extraction de la vapeur saturée est effectuée lors de la mise sous fusion ou sous bombardement ionique d'une surface d'un matériau appelé cible suivie d'une croissance des particules et pour certaines techniques d'une condensation des espèces. Les vapeurs saturées peuvent croître de manière homogène dans la phase gazeuse ou hétérogène au contact de la surface. Les méthodes généralement utilisées pour élaborer des

nanoparticules de ZnO allié et/ou dopé par voie physique sont les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Déposition, PVD).

Le dépôt physique en phase vapeur est un ensemble de méthodes de dépôts de films minces dont fait partie l'évaporation thermique [39], la pulvérisation cathodique (angl., Sputtering)[40] et l'ablation laser [41]. L'évaporation thermique consiste à évaporer une cible à l'aide d'un système chauffant sous gaz inerte (Figure 1.5.a). Le dépôt par pulvérisation cathodique est obtenu par bombardement ionique d'une cible polarisée à l'aide d'un plasma (Figure 1.5.b). L'ablation laser utilise un faisceau laser UV impulsionnel pour venir éjecter de la cible des particules de haute énergie cinétique sous forme de plume plasma (Figure 1.5.c). Ces procédés de dépôts réalisés sous vide recouvrent la surface d'un substrat par des atomes ou des molécules arrachées. Ces atomes ou molécules viennent adhérer à la surface soit par un milieu passif (vide ou atmosphère) ou soit par un milieu actif (plasma, gaz réactif) pour ensuite croître de façon homogène.



**Figure 1.5:** Principe de dépôt par évaporation thermique (a), pulvérisation cathodique (b) et ablation laser (c). [39-41]

Les méthodes physiques offrent une grande variété de matrices hôtes (chimisorption) et la possibilité de contrôler facilement l'épaisseur, la composition et l'environnement local des nanoparticules, indépendamment de la matrice [42,43]. Cependant, elles nécessitent un appareillage lourd et ne permettent, la plupart du temps, que la synthèse des matériaux sous forme de films minces [44]. Suivant les procédés de dépôts, une multitude de films minces peuvent être déposés sur des substrats en maîtrisant leurs microstructures. Les travaux antérieurs menés dans le laboratoire PROMES-CNRS par l'équipe PPCM (Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces) ont clairement mis en évidence que les élaborations par voie physique forment des films minces nanostructurés d'oxydes métalliques dopés et/ou alliés. [45,46]

### 1.7.3. Méthodes chimiques :

Les méthodes par voie chimique permettent de réaliser un film solide sur un substrat à partir de précurseurs gazeux par succession de réactions ou de nanoparticules dans un milieu liquide à l'aide d'une solution aqueuse ou organique. Les techniques de fabrication couramment utilisées sont basées sur les réactions en phase vapeur (Chemical Vapeur Déposition, CVD) et les réactions en milieu liquide : la méthode solvothermale, hydrothermale et sol-gel.

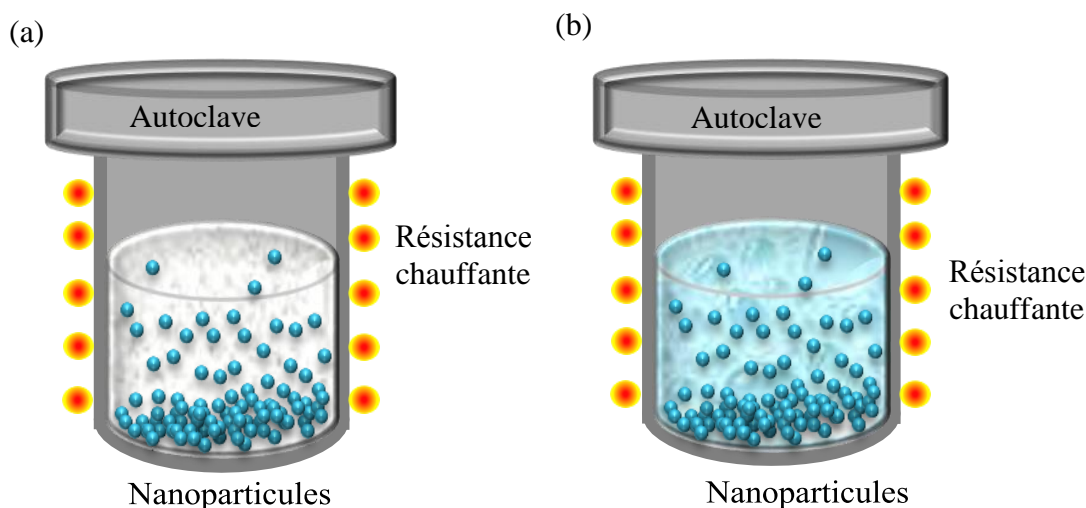
Les méthodes de la chimie douce telles que les chemins solvothermale, hydrothermale et sol-gel constituent une succession de réactions entre un ou plusieurs précurseurs en présence de solvants (aqueux ou non aqueux) dans un système fermé. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses de matériaux sont généralement une hydrolyse suivie d'une condensation et d'une thermolyse. Les particules obtenues peuvent être séparées du solvant soit par décantation, soit par séchage. Selon les conditions expérimentales (pression, température, nature du solvant et des précurseurs), les nanoparticules peuvent être de tailles, de formes et de compositions chimiques différentes. Ces conditions permettent également le contrôle précis de la cristallinité des nanoparticules [47,48].

La synthèse de nanoparticules par le chemin solvothermale se déroule en présence de solvants aqueux tels que la triméthylamine ou le diméthylformamide à une température supérieure à leur température d'ébullition (Figure 1.6.a). Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont séparées du solvant par décantation et appartiennent soit à la famille des chalcopyrites par exemple le CIS ou le CIGS, soit à celle des chalcogénures comme le ZnS, SnS et In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [49,50]. Les synthèses réalisées par voie solvothermale assurent un meilleur

contrôle de la morphologie, de la cristallinité et de la monodispersité des nanoparticules que par la voie hydrothermale. [51]

La synthèse de nanoparticules par le chemin hydrothermale a lieu quant à elle dans un solvant aqueux (l'eau) à une température supérieure à 100 °C et à des pressions supérieures à 1 atm (Figure 1.6.b) [52]. Les nanoparticules sont également obtenues par décantation. Cette méthode de synthèse s'appuie sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre, à haute température et à haute pression, des substances (oxydes ou sulfures) pratiquement insolubles dans des conditions normales. Ainsi, la synthèse de certains matériaux inaccessible par des voies conventionnelles est réalisable par la méthode hydrothermale. En effet, cette dernière a comme avantage de ne pas supprimer les interactions faibles telles que les liaisons hydrogène ou Van Der Waals. Ces liaisons sont incorporées dans l'assemblage des précurseurs moléculaires afin de jouer un rôle essentiel lors de la formation du réseau cristallin des matériaux élaborés.

Des nanoparticules appartenant à la famille des chalcopyrites ou des chalcogénures récemment [53], des nanotubes [54], des matériaux hybrides inorganiques et organiques [55] et des couches minces.[56] ont été élaboré par la méthode décrite précédemment.



**Figure 1. 6:** Synthèse de nanoparticules par la méthode solvothermale (a) et hydrothermale (b). [53-56]

Contrairement aux méthodes physiques, les méthodes chimiques sont utilisées pour obtenir une dispersion nanométrique dans des matrices avec une simplicité à mettre en œuvre. Signalons que, ces méthodes présentent le chemin le plus important de la production de nanomatériaux pour l'optique, l'électronique, mais encore dans d'autres domaines d'applications.

L'état de l'art sur les méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, et plus particulièrement le ZnO allié et/ou dopé, met en évidence l'utilisation des méthodes chimiques pour leurs élaborations. Les méthodes chimiques employées, très sophistiquées, nécessitent bien souvent des étapes post-traitement.

La caractérisation importante de la synthèse hydro/solvothermale se manifeste par le processus fermé de la réaction de synthèse et la longue durée de la réaction de synthèse (2 jours) avec l'impossibilité du contrôle de la pression. Généralement, ces méthodes de modèles sol-gel se déroulent par une série d'étape de recuit qui conduit à la réunion des cristallites et améliorent ainsi la cristallinité des nanomatériaux. Les travaux antérieurs d' El Mir ont clairement expliqué en détaille l'utilisation de la méthode sol-gel pour la synthèse de nanoparticules de ZnO allié et/ou dopé [57]. Autant, l'équipe de Rezapour ont démasqué l'influence de l'activité des nanoparticules de ZnO nanoparticules synthétisées par les méthodes sol-gel et solvothermale dans divers solvants sur la photo-dégradation du phénol. Les résultats obtenus montrent que le ZnO synthétisé par voie sol-gel dans l'éthanol présente une minéralisation complète du phénol au bout de 3 heures 30 d'irradiation UV au lieu de 8 heures du même ZnO synthétisé par voie solvothermale [58]. Ce changement peut être attribué à la morphologie des nanoparticules obtenues. Les travaux de Chen et al. révèlent que la morphologie du ZnO synthétisé par différentes méthodes provoquent une influence remarquable sur l'efficacité de photo-dégradation du méthyl orange [59].

### **1.7. Nanophotocatalyseurs dans le traitement de l'eau**

Pour des raisons industrielles et géographiques, il y a toujours une différence dans la qualité de l'eau à travers le monde. Il est donc très difficile de proposer une solution acceptable en vue de résoudre tous les problèmes de contamination de l'eau. De même, une solution facile et poussée peut être proposée dans la création des technologies de traitement de l'eau, la nanotechnologie jouera le rôle de cette solution. L'action de cette discipline la nanotechnologie conduit au contrôle et à la meilleure manipulation de matériaux structurés à l'échelle nanométrique (environ 1 nm à 100 nm) et de les insérer dans d'autre matériaux, conduit ainsi à de nouvelles matériaux dotés de fonctions et de propriétés innovantes [60]. Les avantages majeurs de ces photocatalyseurs à base de semi-conducteurs se traduisent par l'aptitude de leur utilisation sous forme de poudre [60]. Entre autre, cette qualité est coincé par la difficulté de l'adsorption dans les sites actifs causé par l'agglomération de la poudre, la diffusion est généralement entravée en raison du manque de structure poreuse dans ces matériaux en vrac. Effectivement, l'utilisation des nanocatalyseurs influe directement sur le

rapport surface / volume augmente et facilite l'adsorption par augmentation de la surface spécifique [60].

**Références bibliographiques**  
**CHAPITRE I**

---

**Références bibliographiques**

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, Principles of green chemistry, Green chemistry: Theory and practice (1998) 29-56.
- [2] Mansoori G., Fauzi Soelaiman T. Nanotechnology—An Introduction for the Standards Community. *J. ASTM Int.* 2005;2:1–22. [[Google Scholar](#)]
- [3] Gnach A., Lipinski T., Bednarkiewicz A., Rybka J., Capobianco J.A. Upconverting nanoparticles: Assessing the toxicity. *Chem. Soc.*
- [4] North-western University “Discover Nano”, 2005 from [www.discovernano.northwestern.edu](http://www.discovernano.northwestern.edu).
- [5] NICNAS, 2006, nanomaterials sheet from <http://www.nicnas.gov.au>.
- [6] S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nano structure carbon for energy storage and conversion, *Nanoenergy*, 1 (2012) 195-220.
- [7] K. Yan, A. Chen, Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu–Cr catalyst, *Energy*, 58 (2013) 357-363.
- [8] B.R. Cuenya, Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, *Thin Solid Films*, 518(2010) 3127-3150.
- [9] C.Q. Sun, Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency, *Progress in solid state chemistry*, 35(2007) 1-159.
- [10] S. B. Kalidindi and B.R. Jagirdar, “Nano catalysis and prospect of green chemistry,” *ChemSus Chem*, vol.5, iss.1, pp.65–75, 2012.
- [11] B. Zhou, R. Balee, and R. Groenendaal, “Nanoparticle and nanostructure catalysts: technologies and markets,” *Nanotechnology Law & Business*, vol.2, iss. 3, pp.222–229, 2005.
- [12] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide,” *J. Catal.*, vol.115, pp.301-309, 1989.

- [13] M. Z'ach, C. H'agglund, D. Chakarov, and B. Kasemo, "Nano science and nano technology for advance energy systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.10, iss.3-4, pp.132–143, 2006.
- [14] M. Zahma kiran and S.Ozkar, "Metal nano partic les inliquid phase catalysis ; fromr ecentadvancestofuturegoals," *Nanoscale*, vol.3, iss.9, pp.3462–3481, 2011.
- [15] J. M. Campelo, D. Luna, R.Luque, J. M. Marinas, and A. A. Romero, "Sustainable preparation of supported metal nano partic lesand the irapplications incatalysis," *Chem Sus Chem*, vol.2, iss.1, pp.18–45,
- [16] W. Teunissen, A. A. Bol, and J. W. Geus, "Magnetic Catalyst Bodies," *Catalysis Today*, vol.48, iss.1–4, pp.329–336, 1999.
- [17] Ouarda F, Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en Photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome(VI) et de la rhodamine B. Université Sétif 1. 2014.
- [18] S.B. Somvanshi, S.R. Patade, D.D. Andhare, S.A. Jadhav, M.V. Khedkar, P.B. Kharat, P.P. Khirade, K. Jadhav, Hyperthermic evaluation of oleic acid coated nano spinel magnesium ferrite: enhancement via hydrophobic-to-hydrophilic surface transformation, *Journal of Alloys and Compounds*, (2020)155422.
- [19] S.B. Somvanshi, S.A. Jadhav, M.V. Khedkar, P.B. Kharat, S. More, K. Jadhav, Structural, thermal, spectral, optical and surface analysis of rare earth metal ion (Gd<sup>3+</sup>) doped mixed Zn–Mg nano-spinel ferrites, *Ceramics International*, (2020).
- [20] S.B. Somvanshi, P.B. Kharat, M.V. Khedkar, K. Jadhav, Hydrophobic to hydrophilic surface transformation of nano-scale zinc ferrite via oleic acid coating: magnetic hyperthermia study towards biomedical applications, *Ceramics International*, 46(2020) 7642-7653.
- [21] S.B. Somvanshi, M.V. Khedkar, P.B. Kharat, K. Jadhav, Influential diamagnetic magnesium (Mg<sup>2+</sup>) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis, *Ceramics International*, 46 (2020)8640-8650.

- [22] J.A. Darr, J. Zhang, N.M. Makwana, X. Weng, Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nano particles: applications and future directions, *Chemical reviews*, 117 (2017)11125-11238.
- [23] M. Zhu, Y. Wang, D. Meng, X. Qin, G. Diao, Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 16276-16285.
- [24] A.K. Ganguli, T.Ahmad, S. Vaidya, J. Ahmed, Micro emulsion route to the synthesis of nano particles, *Pure and Applied Chemistry*, 80 (2008)2451-2477.
- [25] M. López-Quintela, J. Rivas, M. Blanco, C. Tojo, Synthesis of nanoparticles in micro emulsions, in: *Nano scale materials*, Springer,2004, pp. 135-155.
- [26] S.R. Patade, D.D. Andhare, S.B. Somvanshi, S.A. Jadhav, M.V. Khedkar, K. Jadhav, Self-heating evaluation of super paramagnetic Mn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano particles for magnetic fluid hyper thermic application to wards cancer treatment, *Ceramics International*, (2020).
- [27] S.B.Somvanshi, R.V.Kumar, J.S.Kounsalye, T.S.Saraf, K.Jadhav, Investigation of structural, magnetic and induction heating properties of surface functionalized zinc ferrite nanoparticles for hyperthermia applications, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2019, pp. 030522.
- [28] A. R. Chavan, S. B. Somvanshi, P. P. Khirade, K. Jadhav, Influence of trivalent Cation substitution on the physicochemical, optical, electrical, and dielectric properties of sprayed NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-magnetic thin films, *RSC Advances*, 10 (2020) 25143-25154.
- [29] H. Kardile, S.B. Somvanshi, A.R. Chavan, A. Pandit, K. Jadhav, Effect of Cd<sup>2+</sup> doping on structural, morphological, optical, magnetic and wettability properties of nickel ferrite thin films, *Optik*, (2020) 164462.
- [30] G. Kulkarni, P.J. Thomas, C. Rao, Mesoscopic assembly and other properties of metal and semiconductor nanocrystals, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, (2004)51-93.
- [31] S. Sadjadi, M. H. Majid, M. Malmir, Pd (0) nano particles immobilized on cyclodextrin-nanosponge-decorated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ SiO<sub>2</sub> core-shell hollow sphere: an efficient catalyst for C-C coupling reactions, *Journal of the Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, 86(2018) 240-251.

- 
- [32] Ebelmen J. J, Comptes Rendus l'Académie DesSci.,21,(1845),502.
- [33] Livage J., Les procédés sol-gel, Rev.Verre,6,(2000),5.
- [34] Brinker C.J, Hydrolysis and condensation of silicates  $\mu$  Effect son structure, J. Non. Cryst. Solids,100, (1988),31–50.
- [35] Artemyev M.V., Woggon U., Wannemacher R., Jaschinski H., Langbein W., Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission, Nano Lett., 1,(2001),309–314.
- [36] Tawara T.,SuemuneI.,KumanoH., Strong coupling of CdSquantum dotsto confined photonicmodesinZnSe-basedmicrocavities,Phys.ELow-DimensionalSyst.Nanostructures,13, (2002), 403–407.
- [37] Bányai L., Koch S.W., Semiconductor Quantum Dots, *World Sci. Ser. At. Mol. Opt. Phys.*, 2,(1993),241.
- [38] Brinker C., Scherer G., Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, (1990).
- [39] Gautron E., Buffière M., Harel S., Assmann L., Arzel L., Brohan L., Kessler J., Barreau N., Microstructural characterization of chemical bath deposited and sputtered Zn(O,S) buffer layers, Thin Solid Films, 535, (2013), 175–179.
- [40] Zeng H., Cai W., Li Y., Hu J., Liu P., Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media, Society, (2005), 18260–18266.
- [41] Mattox D.M., Physical vapor deposition (PVD) processes, Met. Finish., 99, (2001), 409–423.
- [42] Savale P.A., Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films  $\mu$  A Comparative Study, J. Arch. Appl. Sci. Res., 8, (2016), 1–8.
- [43] Gomez J.L., Tigli O., Zinc oxide nanostructures: From growth to application, J. Mater. Sci., 48, (2013), 612–624.
- [44] Ayadi Z. Ben, El Mir L., Djessas K., Alaya S., Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications, Thin Solid Films, 519, (2011), 7572–7574.

- [45] Djessas K., Bouchama I., Gauffier J.L., BenAyadi Z., Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, *Thin Solid Films*, 555, (2014), 28–32.
- [46] Adschiri T., Hakuta Y., Arai K., Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, (2000), 4901–4907.
- [47] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reverón H., Garrabos Y., Cansell F., Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *J. Supercrit. Fluids*, 38, (2006), 242–251.
- [48] Ben Marai A., Djessas K., Ben Ayadi Z., Alaya S., Preparation and characterization of CuInSe<sub>2</sub> nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent, *J. Alloys Compd.*, 486, (2015), 1038–1042.
- [49] Mendil R., Ben Ayadi Z., Djessas K., Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnS nanoparticles synthesized by solvothermale route, *J. Alloys Compd.*, 678, (2016), 87–92.
- [50] Vauriot L., Synthèse micro fluide de nanomatériaux multifonctionnels par laser, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2012).
- [51] Rabenau A., The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 24, (1985), 1026–1040.
- [52] Li J., Xu Y., Wu D., Sun Y., Hydrothermal synthesis of novel sandwich-like structured ZnS/octylamine hybrid nanosheets, *Solid State Commun.*, 130, (2004), 619–622.
- [53] Sun Y., George Ndifor-Angwafor N., Jason Riley D., Ashfold M.N.R., Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth, *Chem. Phys. Lett.*, 431, (2006), 352–357.
- [54] Chiang R.K., Chuang N.T., Hydrothermal synthesis and structure characterization of a new 3D vanadium hydrogen phosphite with 14-ring channels: (C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>)[VO(H<sub>2</sub>O)]<sub>3</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, *J. Solid State Chem.*, 178, (2005), 3040–3045.
- [55] Brochier A., Coeure P., Ferrand B., Gay J.C., Joubert J.C., Mareschal J., Hétéroépitaxie de couches minces de grenat de fer-yttrium par méthode de flux et synthèse hydrothermale, *J. Cryst. Growth*, 13/14, (1972), 571–575.

- 
- [56] El Mir L., Ben Ayadi Z., Saadoun M., Djessas K., von Bardeleben H.J., Alaya S., Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Appl. Surf. Sci.*, 254, (2007), 570–573.
- [57] Rezapour M., Talebian N., Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media, *Mater. Chem. Phys.*, 129, (2011), 249–255.
- [58] Chen C., Yu B., Liu P., Liu J., Wang L., Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes, *J. Ceram. Process. Res.*, 12, (2011), 420–425.
- [59] C. E. Allmond, A. T. Sellinger, K. Gogick, and J. M. Fitz-Gerald, “Photo-chemical synthesis and deposition of noble metal nano particles,” *Applied Physics A*, vol. 86, no. 4, pp. 477–480, 2007.
- [60] T. Pradeep and Anshup, “Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 24, pp. 6441–6478, 2009

# **CHAPITRE II**

## **Méthodes d'analyse**

## II.1 Méthodes d'analyse:

Les techniques d'analyse souvent utilisées pour caractériser des nanomatériaux peuvent être citées sous forme de :

- Diffractométrie de rayons X (DRX)
- Microscopie Electronique à Balayage
- Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
- Spectrophotométrie UV-Visible
- Spectroscopie infrarouge

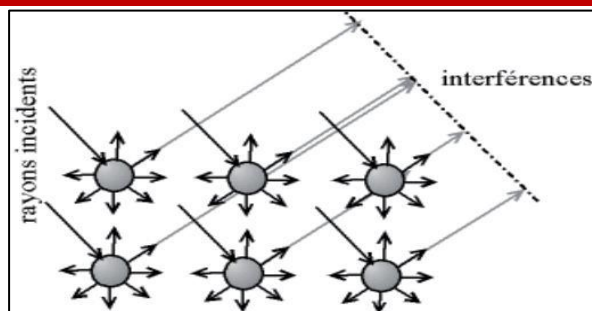
## II.2 Diffractométrie de rayons X (DRX):

### II.2.1 RAYONS X:

La diffraction des rayons X découverte en 1895 par Röntgen, ces rayons appartiennent à la famille des ondes électromagnétiques ou le champ de la longueur d'onde se situe entre 0,1 Å et 100 Å, qui se traduit énergétiquement par une variation de 0,1 à 100 keV. La particule associée aux rayons X est le photon [1].

### II.2.2 Diffraction des Rayons-X:

Lorsqu'une telle matière est bombardée par un faisceau de rayons-X (exactement l'interaction avec le nuage électronique d'un atome), la diffusion de ces ondes provoque des changements sur la matière. Ce phénomène se traduit par un changement de trajectoire d'un photon provoqué par un choc avec l'électron de la couche externe et peut entraîner ou non un des perturbations énergétiques. Le bienfait d'appliquer cette technique se manifeste par l'homogénéité de l'ordre des grandeurs entre longueurs d'onde des rayons-X et les distances interatomiques. Quand les rayons-X touchent les plans réticulaires d'une structure cristalline, on prévoit soit une diffusion des rayons-X soit ils continuent jusqu'à la collision avec le plan réticulaire suivant. Notons que, quand les rayons diffusés sont en phase (interférence constructive), suivant la direction, le flux de photons sera plus ou moins grand et ces changements conduisent à la formation du spectre de diffraction des rayons X (Figure II-1).



**Figure II-1:** Schéma du principe de la méthode DRX avec la représentation d'interférences des ondes diffusées. [1]

Les chemins dans le cas où les interférences sont constructives sont définies grâce à la loi de Bragg (Eq. II.1)

$$n\lambda = 2ds(\theta) \text{ (Eq. II.1)}$$

avec :

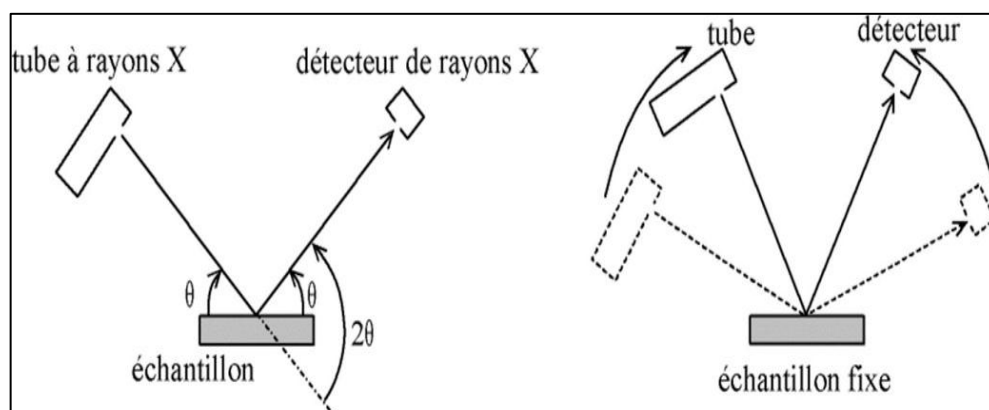
$n$  : ordre de la diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

$d$  : distance séparant deux plans réticulaires de la même famille  $\{h,k,l\}$

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X

En utilisant un diffractomètre, la longueur d'onde est apparemment fixe et l'angle de détection est distingué, ce qui permet de définir les distances inter-réticulaires. En supplément, compte tenu qu'un matériau peut maintenir plusieurs familles de plan, un large balayage angulaire est effectué (Figure II-2).



**Figure II-2:** Schéma du balayage angulaire effectué par le détecteur du diffractomètre

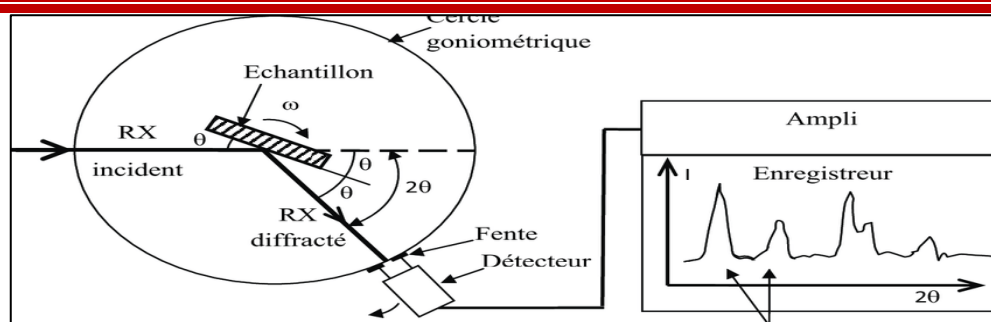


Figure II-3: Illustration de la technique de mesure  $\theta/2\theta$

### II.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB):

Le MEB est une technique d'analyse des états des surfaces, dont l'image 3D est reconstruite à partir de l'analyse des électrons incidents et réémis et captés par différents détecteurs qui sont:

- L'émission d'électrons secondaires (SE) : Ce sont des électrons incidents, dont l'image formée par ce signal donnera donc des informations sur la morphologie, la forme et les dimensions des phases solides.

- Les électrons rétrodiffusés (B.S.E.: Back Scattering Electron):Ce détecteur analyse les électrons réémis par l'échantillon. Le contraste de l'image est dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. Par conséquent, les éléments lourds apparaîtront en surbrillance. En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur d'analyse X, il est possible d'effectuer une analyse qualitative locale ou globale de l'échantillon analysé.

#### II.3.1 Principe de fonctionnement du MEB:

Le principe du microscope électronique à balayage est de faire accorder le mouvement d'un faisceau d'électrons concentré sur un échantillon de façon simultanée avec le mouvement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique. [2]

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie  $E_0$  heurte un échantillon solide, il sera soumis à une série d'interactions, élastiques et inélastiques. L'interaction élastique principale avec le noyau provoquera également des changements plus ou moins brusques (diffusion) dans la direction des électrons incidents. L'interaction induit un "chemin électronique" de longueur finie et aléatoire pour chaque électron. Les interactions inélastiques entraînent une perte progressive d'énergie, principalement par le transfert de l'orbitale atomique aux électrons, qui excitent et ionisent les atomes existants, et dans une moindre mesure par la perte de rayonnement (bremsstrahlung) lors de l'interaction avec les noyaux atomiques (habituellement appelé Bremsstrahlung).

---

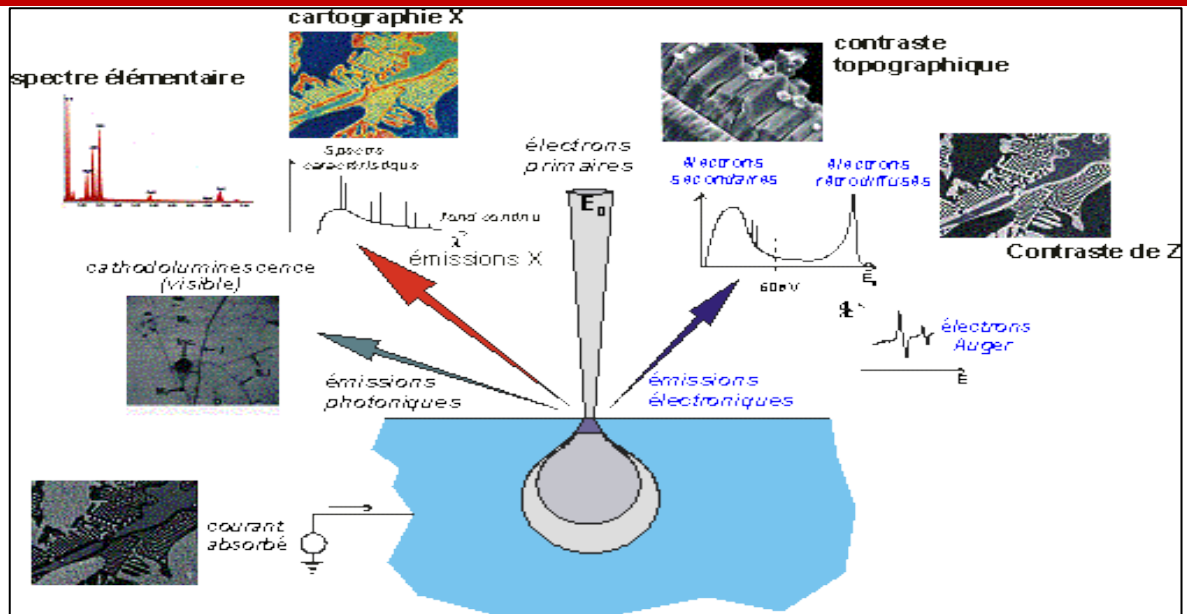
Il est important de souligner que les émissions électroniques et électromagnétiques principales provoqué par les interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon sont affichées sur la (Figure II-4).

Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer : [3]

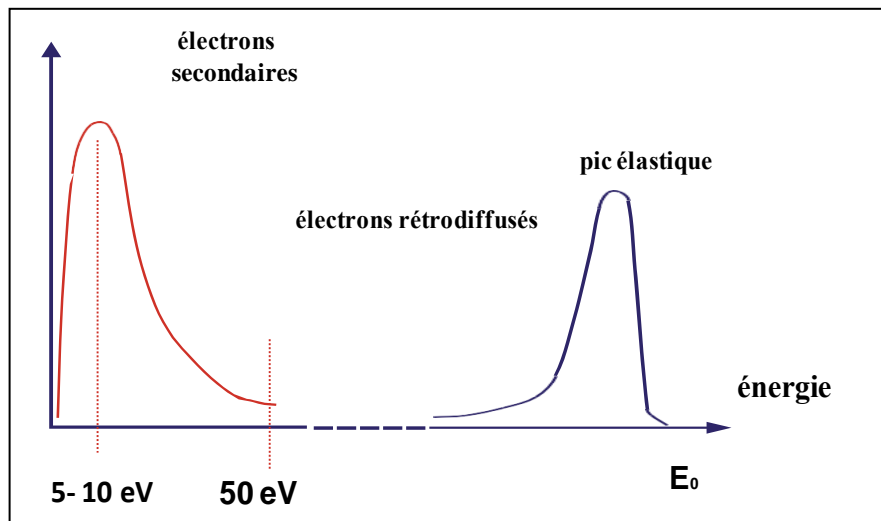
- les électrons secondaires qui sont originaire d'une l'interaction inélastique entre les électrons primaires et les électrons orbitaux (spécialement les électrons de valence). Les électrons secondaires contenir en moyenne une énergie de l'ordre de quelques électrons-volts (Figure II-5)
- f les électrons rétrodiffusés qui proviennent du faisceau primaire et qui ont une énergie comprise entre 0 et  $E_0$ , la plupart n'ayant obéir qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques (Figure II-5) f
- Les électrons Auger, absorbés, transmis, f
- Les photons : X, visible, UV, IR... f
- Les paires électrons-trous (semi-conducteurs)

La brillance du spot à l'écran est proportionnelle au courant provenant d'un capteur spécifique de l'un quelconque des signaux issu de l'interaction du faisceau primaire avec la composition de matériau : électrons secondaires, rétrodiffusés, photons... A priori n'importe quel signal engendré par l'interaction peut être utilisé pour former une image, dans les limites imposées par 3 conditions :

- Signal assez intense pour sortir du bruit (détecteur approprié...),
- Signal produit ou enregistré dans un temps assez court (par rapport à la vitesse de balayage)
- Signal traduisant une caractéristique utilisable et identifiable du point bombardé.

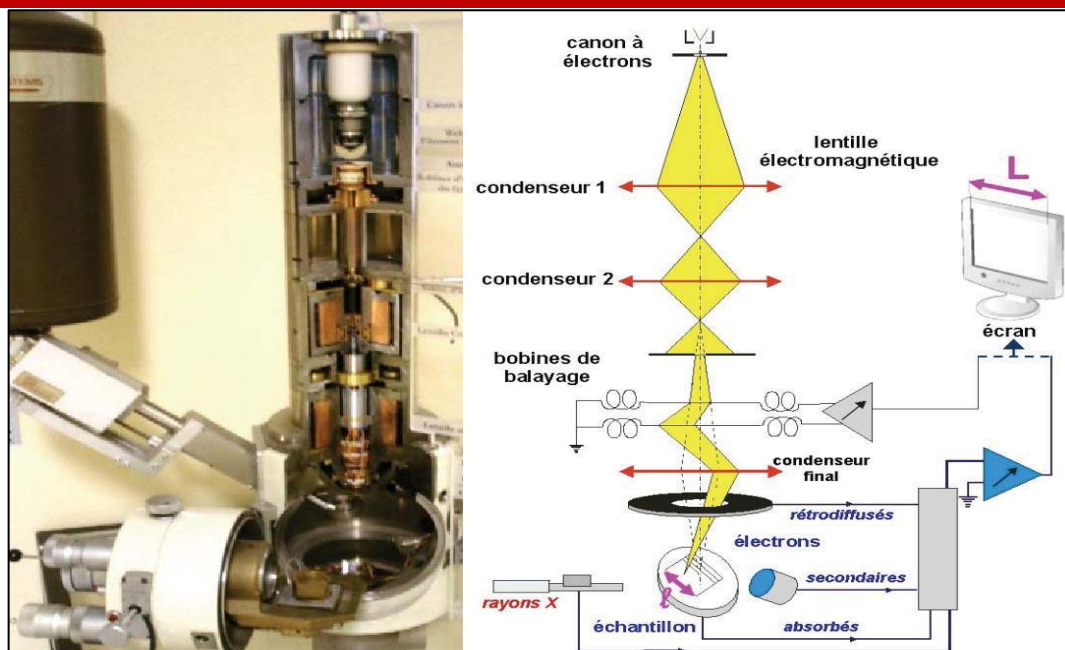


**Figure II-4:** Émissions électromagnétiques et électroniques causés par les interactions d'un faisceau électronique avec une matière. [3]



**Figure II-5:** Spectre énergétique de l'émission électronique. [4]

La (Figure II-6) présente un grandissement obtenu dans un MEB est donné par le rapport de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran (L étant une grandeur fixe) à la longueur l de la ligne horizontale balayée par le faisceau d'électrons primaire sur l'échantillon (l étant variable).



**Figure II-6:** Gauche Coupe d'une colonne Joël 35CF (document CMTc). Droite représentation d'un microscope électronique à balayage [5].

La (Figure II-6) présente les éléments essentiels d'un microscope électronique à balayage, composé essentiellement par :

- Une colonne sous un vide secondaire
- Un vecteur d'électrons nommée canon et d'un générateur de haute tension avec accélérateur des électrons [4, 5-6]
- Une série de lentilles électromagnétiques nommée condensers attribué à la formation d'un pinceau fin et intense
- Une lentille électromagnétique finale nommée « objectif » qui focalise le faisceau sur la surface à examiner
- Un diaphragme objectif
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage f
- Un platine porte-objet mobile
- f des détecteurs.[7, 8]
- Un visualiseur d'image couplé de manière synchrone au même générateur
- De balayage.

#### II.4 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (symbolisée par EDS ou EDX de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) est une technique analytique utilisée pour

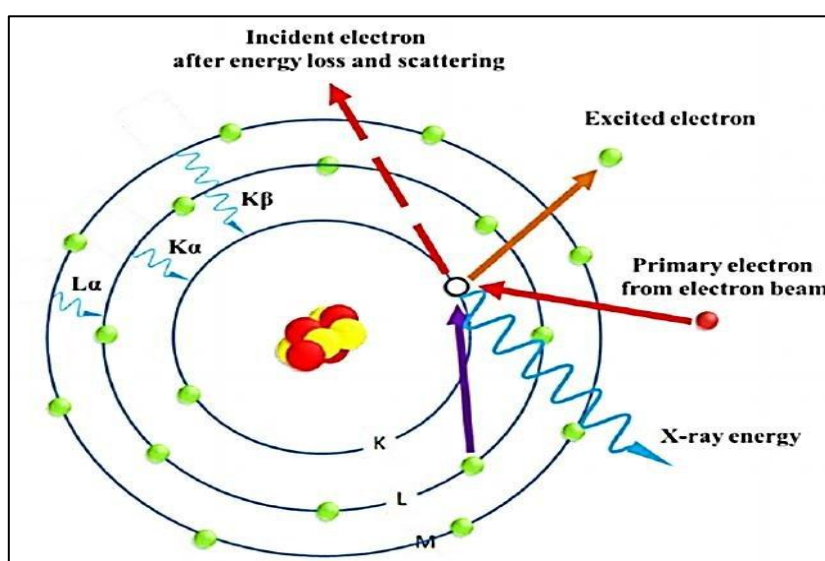
analyser des éléments afin de déterminer les propriétés chimiques des échantillons, et c'est un type de rayons X spectroscopie.

#### II.4.1 Principe de fonctionnement

Cette technique repose sur le fait que les rayons X, qui résultent de l'interaction entre des particules chargées telles qu'un faisceau d'électrons avec la composition du matériau, sont caractéristiques des éléments correspondants dans l'échantillon, de sorte que la composition peut être connue. En d'autres termes, puisque chaque élément a sa propre structure atomique distincte, et le résultat sera un ensemble distinct de pics dans le spectre des rayons X.

Pour obtenir les rayons X caractéristiques de la matière, les atomes doivent d'abord être excités. Cela se produit en bombardant le matériau avec un faisceau d'électrons, comme dans un microscope électronique à balayage, ou avec un faisceau de rayons X, comme dans la fluorescence X. En conséquence, un électron est émis par les orbitales atomiques internes, et un processus d'agitation et d'instabilité se produit en raison d'une vacance d'électrons, qui est remplie par des orbitales atomiques supérieures. Lorsque les électrons se déplacent d'orbitales atomiques supérieures à inférieures, ils émettent des rayons X dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les orbitales atomiques. Cet écart d'énergie est une propriété intrinsèque de chaque élément chimique.

Pour chaque élément, il existe un certain nombre de transitions admissibles entre les orbitales atomiques, en fonction de l'orbitale atomique de l'électron qui a causé la vacance et de l'électron qui a rempli cette vacance. As shown schematically in (Figure II.7)



**Figure II-7** : Un modèle atomique pour montrer la formation de rayons X à dispersion d'énergie. [8]

---

## II.5 Spectrophotométrie UV-Visible:

### a. Définition :

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une molécule donnée en solution ou déposé sur une surface.

Il est à noter que plus la concentration de l'échantillon est importante plus l'absorbance ou la densité optique est importante confirmé par la loi de Beer-Lambert. Cette méthode repose sur le bombardement de l'échantillon par des photons dont les longueurs d'onde varient de (200 nm-400 nm) domaine de l'ultraviolet. La densité optique des échantillons est déterminée par la soustraction des énergies réfléchié et transmis de l'énergie de bombardement initiale.

Étant donné une technique qualitative, l'avantage majeur de cette technique se manifeste non seulement par la caractérisation d'une espèce chimique par la détermination de leur concentration en solution ou leur épaisseur sur un substrat mais aussi de poursuivre l'évolution de la cinétique de formation ou décomposition d'une molécule désiré [9].

### b. Principe :

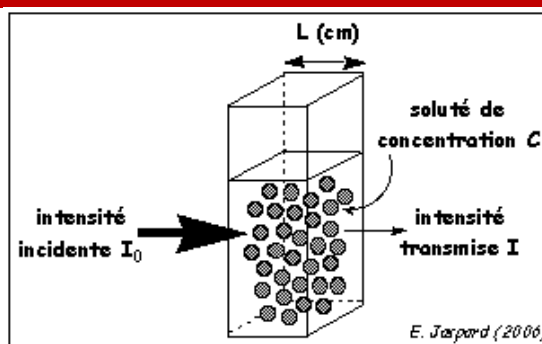
En effet, cette technique spectroscopique s'articule sur des interactions la matière et les rayonnements électromagnétiques dans un domaine situé entre le proche UV jusqu'au proche IR (soit entre 180 et 1100 nm) [9].

### c. La loi de Beer Lambert :

Pour expliquer la loi de Beer-Lambert, un faisceau lumineux monochromatique pénètre une surface solide transparente ou une solution de concentration  $C$  retenue dans une cuve d'épaisseur  $l$  (Figure II.8)

Après bombardement par la lumière, la matière absorbe une quantité de cette lumière et une partie sera transmise. Lambert et Beer ont réussi par leur étude à prouver l'existence d'une relation entre le flux de lumière incident  $I_0$  et le flux de lumière sortant  $I$ , a la fin une relation empirique a été établie ou l'intensité de la lumière monochromatique traverse le milieu absorbant et décroît exponentiellement :

$$I = I_0 e^{-kIC}$$



**FigureII-8:** principe de la loi Beer-Lambert. [9]

Où:

$I_0$  : est le flux incident de la lumière.

$I$ : est le flux absorbé de la lumière.

$l$ : parcours de la lumière traversant le milieu absorbant (épaisseur de la couche ou la cuve) (en cm);

$C$ : est la concentration des espèces absorbantes ;

$k$  : est une constante caractéristique de l'échantillon.

L'équation sera à la fin :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l = \text{Log} (I_0/I)$$

$\text{Log} (I_0/I)$ : est nommé absorbance;

$I/I_0 = T$ : est nommé transmission;

%  $T$ : est nommé transmittance

$\epsilon$ : peut être défini comme la caractéristique d'une molécule étudiée en fonction de la longueur d'onde imposée. Cette grandeur est nommée coefficient d'extinction molaire. Si  $C$  représente la molarité,  $\epsilon$  est en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur  $l$  du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante on obtient la relation suivante : [9]

$$A = -\log(T) = \epsilon \times l \times c$$

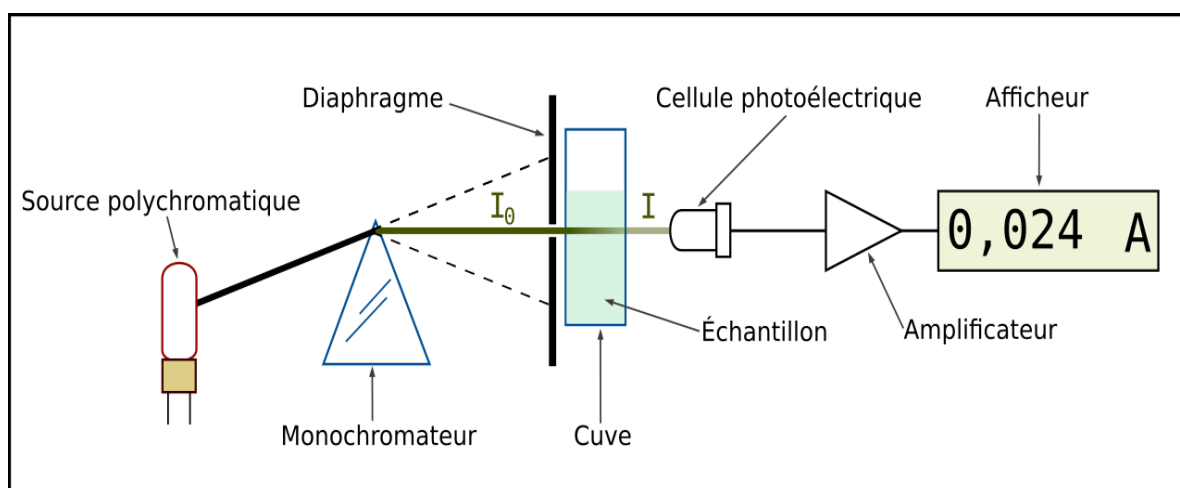
### Validité de la loi de Beer Lambert

En outre, il faut dire que la validité de cette loi n'est vérifiée que sous des conditions soit: La validité nécessite une lumière monochromatique avec des concentrations diluées des solutions à analyser (au voisinage de  $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

- Les solutions doivent être homogènes;
- Le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

### Techniques expérimentales

L'étude des absorptions en solution aqueuse nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. La figure sous dessus représente le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible.



**Figure II-3:** principe de fonctionnement d'u spectrophotomètre. [10]

Le spectrophotomètre sert à comparé les résultats du passage d'un faisceau lumineux en absence et en présence d'une molécule à analyser. Il contient :

- Un générateur de faisceau de lumière blanche.
- Un monochromateur qui contient un réseau et une fente qui permet le choix d'une longueur d'onde dans un intervalle très court au voisinage d'une valeur choisie.
- Un récipient porteur de la moléculaire à analysée.
- Un capteur qui permet la mesure l'intensité de la lumière transmise.
- Un écran d'affichages.

Les absorbances étudiées ne doivent dépendre que de la solution à analyser : il faut donc abstraire tous les facteurs qui peut provoquer une absorption on peu cité, celles liées à la cuve et au solvant. Réellement, une étape importante précède l'analyse de l'échantillon, cette étape consiste a bombardé la cuve en présence du solvant pour éliminer leurs absorption. Cette étape et nommé le blanc. Donc ce blanc précède chaque mesure. [9]

## II.6 Spectroscopie infrarouge (IR):

Cette technique nommée des fois spectroscopie IR, consiste à bombarder un échantillon par une faible énergie provoque ainsi des perturbations des liaisons conduit ainsi à l'identification de ces groupements fonctionnelles liaisons.

### II.6.1 Principe:

La spectroscopie IR se base essentiellement sur l'absorption des énergies photonique par la matière. On peut résumer le fondement de fonctionnement de ces machines comme suit:

- Un générateur de photons délivré par une lampe IR.
- Un appareillage qui permet de disperser la lumière, conduit à la fin à la formation d'un spectre de cette lumière.
- Après la formation du spectre de lumière, ce dernier bombarde la molécule à analyser.
- Le résultat de ce bombardement peut donner deux possibilités: ou bien une réflexion (totale ou partielle) sinon une transmission du faisceau incident en absence de l'absorption par l'échantillon.
- Ces photons réfléchis ou transmis sont captés sur des capteurs et convertis en signal qui conduit à l'obtention d'un spectre NIR à la fin.

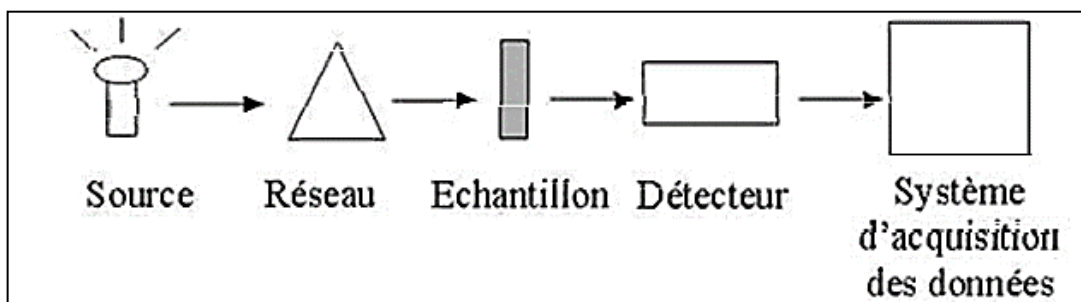


Figure II-4: transmission. [10]

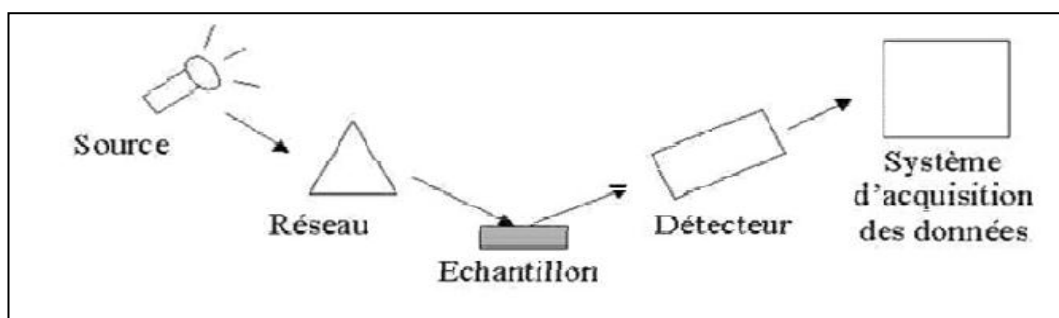


Figure II-5: Réflexion. [10]

**a. Avantages**

- Préparation d'une quantité minimale d'échantillon.
- l'échantillon peu être utilisé après l'analyse.
- Même sur des échantillons épais l'analyse en transmission peut être pratiquée.
- Absence de l'influence des gas de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O lors de l'analyse par réflexion.
- La rapidité de l'analyse.
- Un bas tarif de l'analyse.
- Une grande résistance du verre constituant la cellule de mesure.
- Petite appareil d'analyse peut être déposé sur une payasse.
- L'aptitude d'analyser des produits plus aux moins dangereux ou toxiques par des lasers (à distance arrivons a 100 m).
- Technique sélective lors de l'étude des liaisons d'hydrogène.
- Possibilité de surveiller et d'analyse et temps réel et in situ.

**b. Inconvénients**

- La taille de la couche déposée ou des particules ainsi que la concentration ainsi que l'orientation de l'échantillon peu modifier la forme du spectre.
- Analyse lourde à cause du nombre d'itératif scan.
- Analyse non qualitative.

**Références  
bibliographiques  
CHAPITRE II**

---

**REFERENCES CHAPITRE II**

- [1]Rousseau, J. J. et A. Gibaud (2007). Cristallographie géométrique et radiocristallographie : cours et exercices corrigés, Dunod.
- [2]H. PAQUETON, J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur, P 865v2 (2006)
- [3]L. REIMER «Scanning Electron Microscopy», Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, (1985).
- [4]F. ROUSSEL-DHERBEY, Les canons à électrons en microscopie électronique à balayage, cet ouvrage Ecole d'été GNMEBA, Grenoble, (2006)
- [5] B. VU THIEN, Les sources d'électrons, Conférence, Réunion GN-MEBA des 2 et 3 décembre 2004, Paris, (2004)
- [6]J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C.JOY, A.D. ROMIG, C.E. LYMAN, C. FIORI, E. LIFSHIN, Electron Optics, Scanning, Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Second Edition), Plenum Press, New York, 21-40, (1992)
- [7]F. GRILLON, « Les détecteurs utilisés dans le microscope électronique à balayage », cet ouvrage, Ecole d'été GNMEBA, Grenoble (2006).
- [8]E. VICARIO, “Détection et traitement des signaux électroniques” dans “Microanalyse, microscopie électronique à balayage”, Ecole d'été de St Martin d'Hères, Les éditions de Physique ; (1978).
- [9]Étude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industries par les procédés photo catalytiques en présence de (UV-ZnO)

**CHAPITRE III**  
**Photocatalyse des**  
**polluants organiques**

### III.1 introduction:

La Photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

### III.2 La Photocatalyse:

#### III.2.1 Catalyse :

La catalyse est l'intervention d'une substance sur accélération de la vitesse d'une réaction chimique, cette substance est appelée catalyseur.

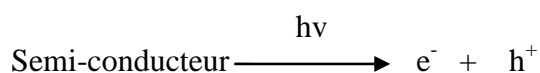
Cette discipline joue un rôle déterminant dans l'industrie chimique on peu cité: l'industrie de fabrication de l'ammoniac, la synthèse des différents produits chimiques a partir du raffinage de pétrole ou l'utilisation des pots catalytiques [1] lors de la réduction des oxydes d'azote.

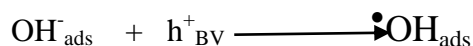
#### III.2.2. Catalyseur

Un catalyseur peut être défini comme étant un substance peu rendre une réaction chimique possible, en absence de leur contribution comme réactif dans le bilan de la réaction (elle est conservée a la fin de la réaction). Leurs importance consiste a accéléré une réaction en jouant sur l'énergie d'activation (cinétique) ou sur l'élimination d'un produit indésiré a la fin de la réaction nommé sélectivité [1].

#### III.2.3 La Photocatalyse:

La photocatalyse spécialement l'hétérogène est découverte au voisinage des années 1970. Ce procédé consiste à bombardé un semi-conducteur par un faisceau lumineux naturel comme le soleil ou artificielle par un générateur de lumière [2]. La photocatalyse hétérogène (FigureIII.1) est apparue comme une nouvelle technologie de dépollution efficace, verte et amie de l'environnement. Ces compétences sont dues à leurs efficacités lors de dégradation traitement des polluants organiques en les transformant en substances chimiques inoffensifs [3]. Ces semi-conducteurs stimulés par des rayonnements provoquent une instabilité traduit par le saut d'un ou plusieurs électrons de la bande de valence à la bande de conduction selon le protocole suivant:[2]





Le  $\text{h}^+$  généré (nommé trou), en présence d'un groupement hydroxyle actif adsorbé sur les sites actifs d'un semi-conducteur conduit à la formation d'un radical  $\bullet\text{OH}$  très actif (oxydant). Le choix des semi-conducteurs utilisés repose non seulement sur leurs activités mais aussi sur leurs stabilités et l'absence de leurs toxicités telles que le dioxyde de titane. [4]

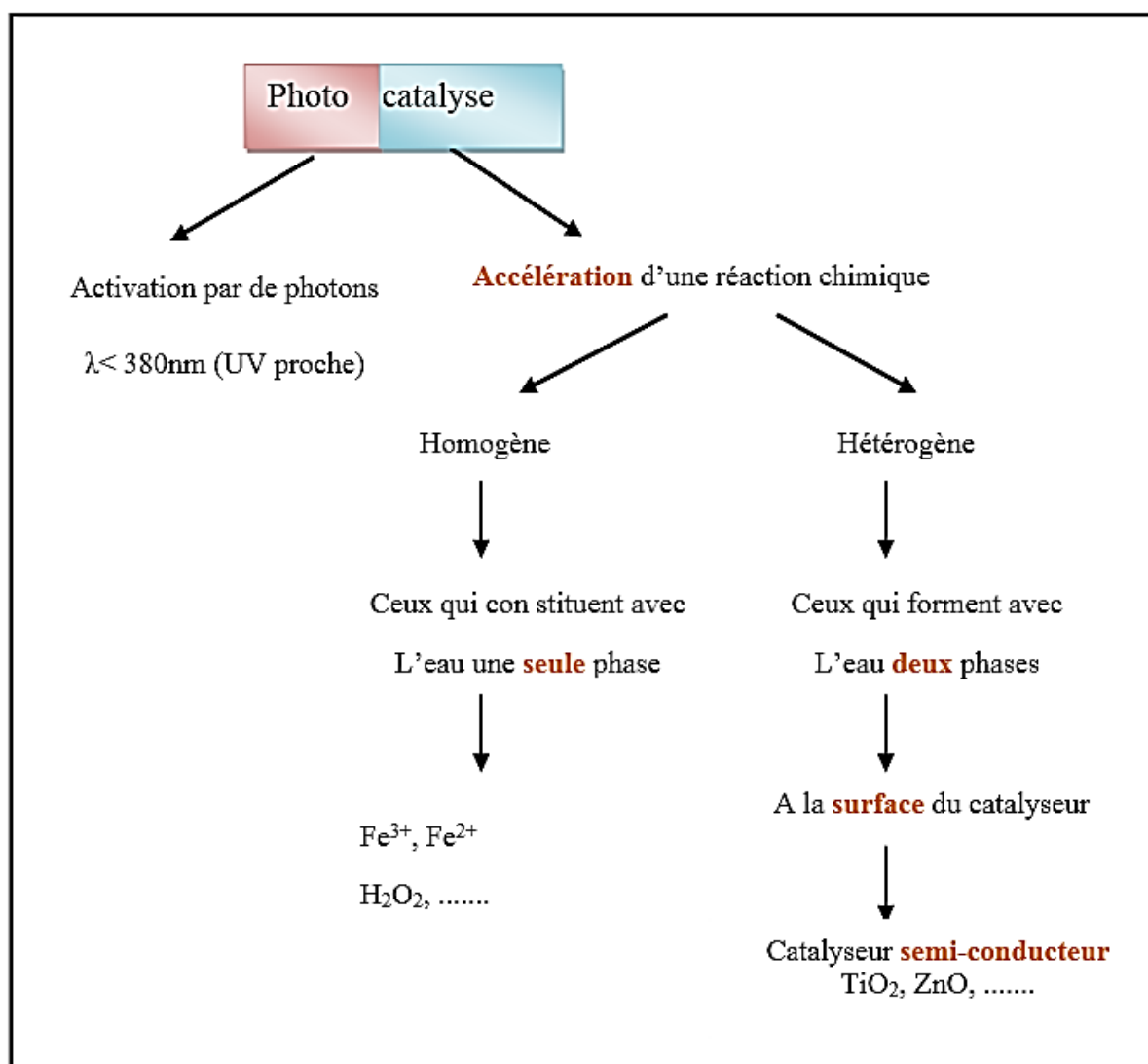


Figure III-1: Principe de base de la Photocatalyse [4]

### III.3 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Le besoin de certaines méthodes d'oxydation a poussé les chercheurs de développés des procédés d'oxydation avancée (POA). Ces POA ont été étroitement étudiés dans les procédés de traitement des eaux contaminé par des colorants ou autres. Étant donné que se sont qualifiés comme des méthodes encourageantes pour la décontamination de l'eau source de vie [5].

## CHAPITRE III Photocatalyse des polluants organiques

---

Il faut signaler que les POA se caractérisent par la formation des radicaux hydroxyles formés dans des conditions normales (pression et température) lors de l'oxydation des contaminants organiques [6]. Ces POA (plusieurs types de procédés) ne sont performant qu'avec les faibles concentrations des contaminants organiques [7]. On cite:

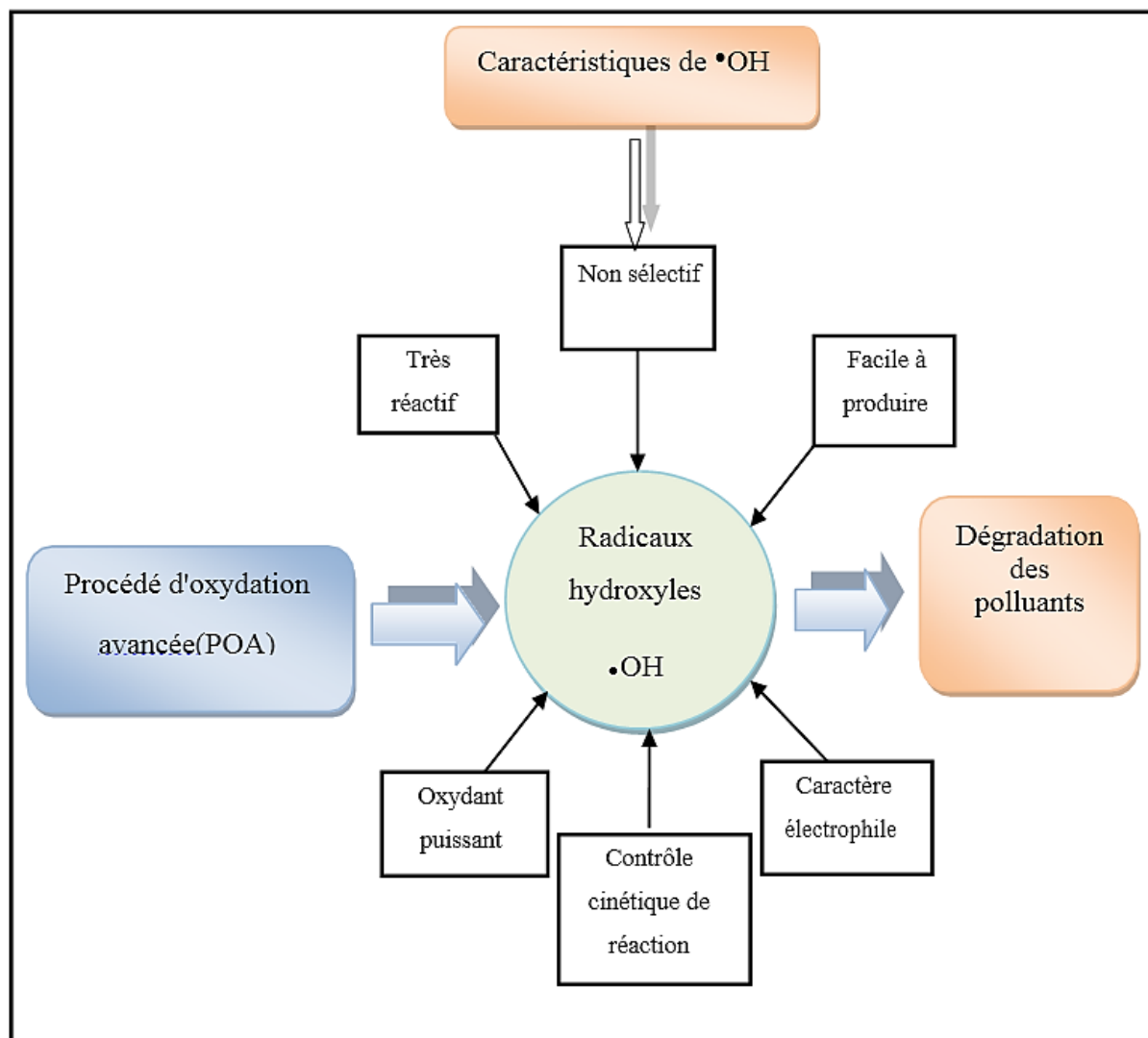
- **Les procédés d'oxydation homogène** : Ce procédé consiste à générer les radicaux par le chemin réactionnel de Fenton qui fait intervenir les ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en présence d'ozone à un pH très basique.
- **La photolyse homogène par UV**: Cette technique est le résultat d'un bombardement par UV d'une solution homogène contenant  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en vue de produire des radicaux  $\bullet\text{OH}$ .
- **La photocatalyse hétérogène**: Contrairement à la précédente, cette technique consiste à irradier la surface externe du semi-conducteur provoquant ainsi une série de réactions photochimiques.
- **La radiolyse** : Des énergies de hautes fréquences stimulent une solution et conduisent ainsi à la formation des radicaux libres ( $\bullet\text{OH}$  et  $\text{H}\bullet$ ).
- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : Un procédé différent conduit à la formation des radicaux mais cette fois-ci par l'électro-oxxydation des solvants comme l'électro-oxxydation anodique de l'eau; ce procédé fait intervenir les techniques électrochimiques connues par leurs sélectivités.
- **Les procédés de sonication**: Des vibrations sonores peuvent être utilisées pour générer des radicaux libres selon deux méthodes.
  1. Méthode dite chimique quant les fréquences sonores utilisées sont élevées provoquant la fractionnement des liaisons de la molécule d'eau humoristiquement conduit ainsi à la formation des radicaux libres ( $\text{HO}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$  et  $\text{O}\bullet$ ).
  2. Méthode dite physique quant les fréquences sonores utilisées sont de basse énergie.

### III.4. Les radicaux hydroxyles

On note que l'oxydation des polluants organiques par les POA est essentiellement basée sur la génération de  $\bullet\text{OH}$ . Ce radical libre est le responsable de l'oxydation [8].

De plus, ce radical  $\bullet\text{OH}$  présente une grande réactivité avec une durée de vie très petite d'où l'importance d'employer des technologies de production poussées qui permettent la génération des concentrations suffisantes pour les processus industriels.

Ajoutant à ça, le comportement le plus important du radical  $\bullet\text{OH}$  se traduit par leur pouvoir oxydant élevé juste après le fluor (Figure III.2) par contre les radicaux  $\text{O}_2\bullet$  présente une réactivité inférieure que celle des radicaux  $\bullet\text{OH}$  [7].



**Figure III-2:** Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles.[9]

### III.5 Définition et principe de la photocatalyse

D'après les notions fondamentales de la chimie, la photocatalyse ne peut se dérouler que si le processus est thermodynamiquement possible, le rôle essentiel du photocatalyseur se présente à l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-chimique, causée par une adsorption de lumière stimulante provoquant ainsi un saut d'électron [10].

Le pouvoir dégradant par voie photochimie est énormément progressé par l'utilisation d'un photocatalyseur semi-conducteur hétérogène ou homogène. Parmi les photocatalyseurs les plus fréquemment employés on cite:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{CdS}$ [11].

## CHAPITRE III Photocatalyse des polluants organiques

Néanmoins, lors de l'élimination des effluents organique souvent le Semi-conducteur (SC) le plus employé est le  $\text{TiO}_2$  (dioxyde de titane) [12]. Cela est dû à leur grande réactivité photochimique, et leur stabilité dans les différents milieux réactionnels [13]. Le phénomène de la photocatalyse hétérogène (Figure III.3) peut être résumé par la stimulation des électrons de la surface externe d'un semi-conducteur par une lumière. Cette lumière génère une énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur produit ainsi des trous pauvres de ( $h^+$ ) dans les bandes de valence et largues des électrons libres ( $e^-$ ) dans les bandes de conduction (Eq III.1) [13].



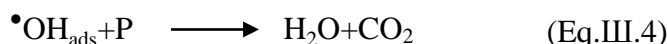
Le radical hydroxyle est le produit d'un transfert direct entre un trouet une molécule d'eau (Eq.III.2):



Ou même avec des ions hydroxyles pour générer a la fin des radicaux  $\bullet\text{OH}$  (Eq. III.3) :



L'eau et P les molécules organiques dissoutes dans l'eau rapidement déclenchent une réaction d'oxydation par les radicaux hydroxyles et conduit à la fin à une minéralisation complète (Eq.III.4) [14]



Un autre processus peu se déroulé si l'oxygène moléculaire est présent, une adsorption sur la surface du semi-conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$  est apparu et l'oxygene capte un électron pour générer un radical anion anionique super oxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) [14] suivant l' Eq.III.5 :



La concentration de l'oxygène dissous pilote la force et l'efficacité de dégradation des polluants organique par l'empchement de la recombinaison pair électron/ trou [10].

Cependant, beaucoup de chercheurs partagent les procédés photocatalytiques (hétérogènes) (Figure.III.4) en 5 étapes: [15]

1. La diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
2. Ces réactifs (un ou plus) s'adsorbent au sein des sites actifs du photocatalyseur.
3. Réaction catalytique sous l'effet de la lumière stimulante au sein des sites actifs.
4. Le produit résultant se désorbent et quitte le site actif.
5. Diffusion du produit au sein de la solution.

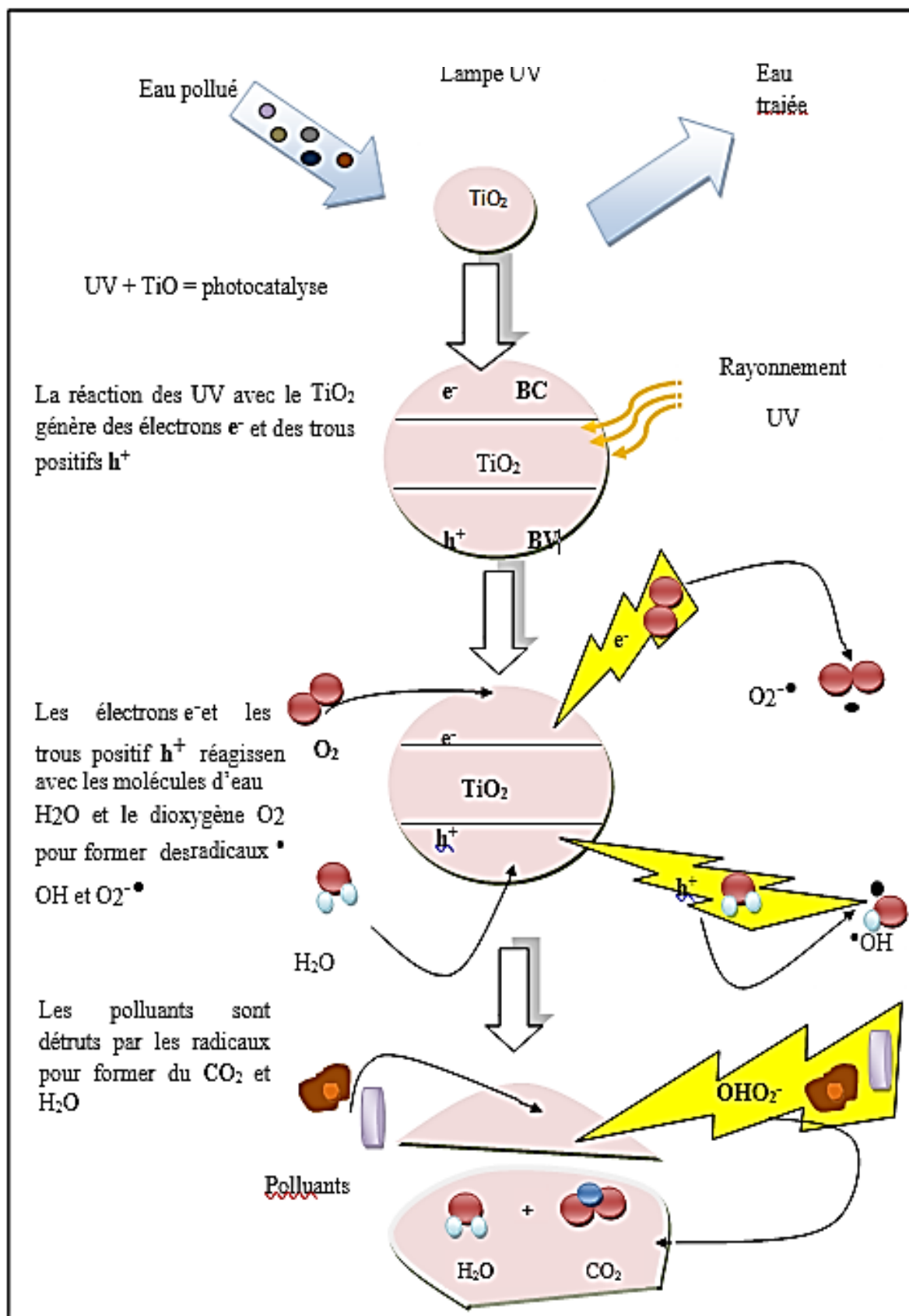
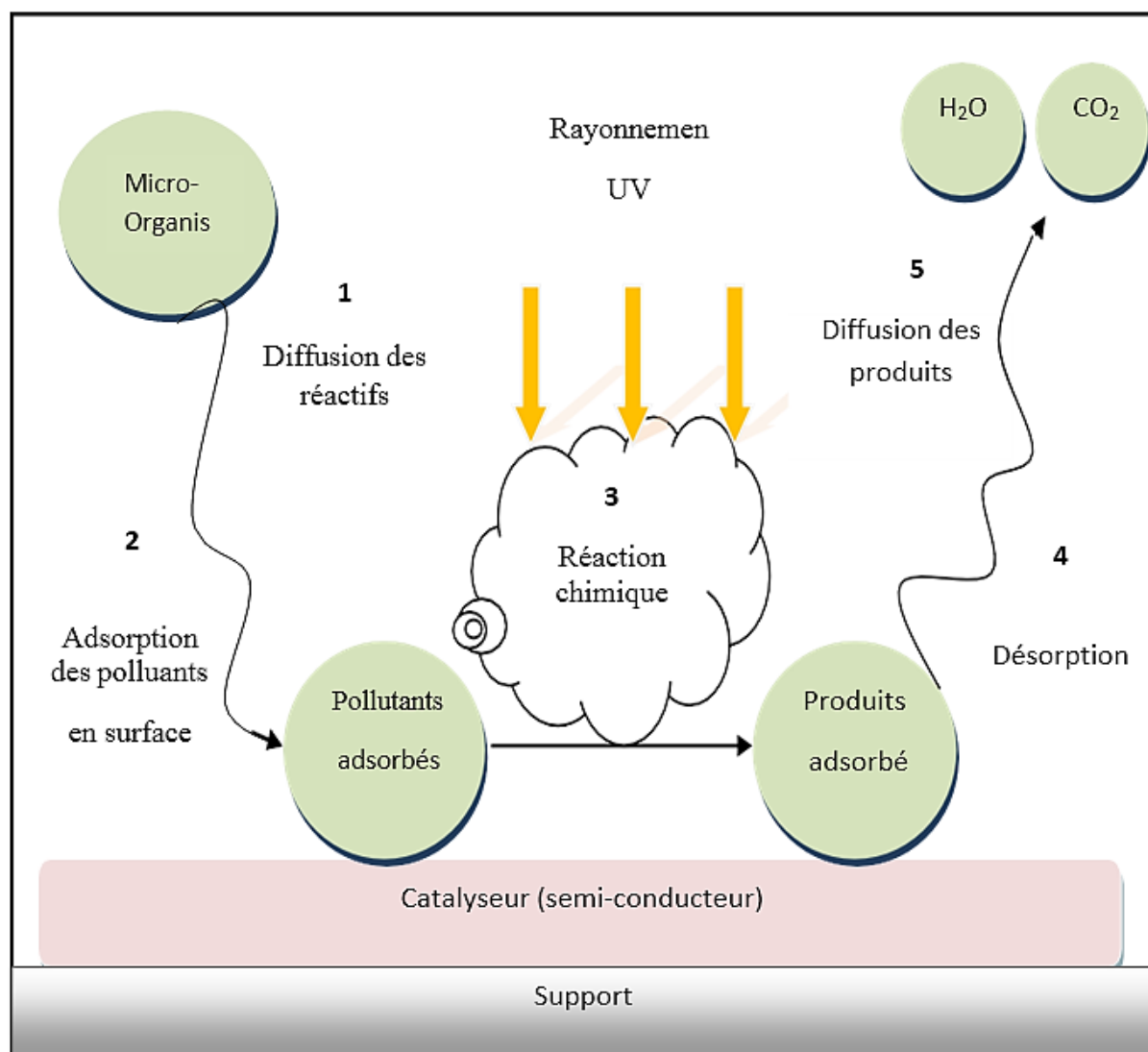


Figure III-3: Principe de la photocatalyse hétérogène. [16]



**Figure III.4:** Schéma explicatif du phénomène de Photocatalyse. [17]

### III.5.1 Paramètres influençant le processus catalytique

Il est important de signaler que plusieurs paramètres agissent sur le processus photocatalytique (hétérogène) tel que :

- La teneur du photocatalyseur utilisé
- La concentration de départ des effluents.
- La température du milieu réactionnelle
- Le pH
- Les médiateurs d'électrons (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ...),

- Le type de lumière, puissance longueur d'onde ...etc.

### **a. Teneur du photocatalyseur:**

La Teneur optimale d'un photocatalyseur dépend des démentions et de la géométrie du réacteur utilisé ainsi que tous les paramètres expérimentaux. Par exemple, Le temps de dégradation d'un polluant organique est différent lors de l'utilisation d'un réacteur statique ou dynamique. Ce temps traduit par la vitesse de dégradation et corrélé avec la concentration du photocatalyseur, l'activité du photocatalyseur atteint un max correspond à la saturation du photocatalyseur (exemple de  $\text{TiO}_2$ ).

L'utilisation de forte teneur en photocatalyseur rend la solution opaque et provoque un effet d'écran. Ce dernier gêne (ou empêche) la pénétration de la lumière au cœur du réacteur et bloque la réaction photocatalytique traduit par la diminution du rendement photocatalytique [18].

### **b. Concentration de départ des effluents:**

La teneur (concentration) de départ des effluents organiques joue un double rôle. En effet, plus la concentration de départ est élevé plus la vitesse de dégradation est importante plus la concentration des sous produit et importante; mais la grande génération des sous produits provoquent des perturbations au niveau des sites actifs et une compétition lors de la diffusion résultent ainsi une limitation de l'efficacité photocatalytique du processus (état de saturation) [7].

### **c. Température du milieu réactionnelle:**

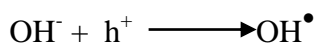
Il faut savoir que, l'augmentation de la température au cours d'un processus photocatalytique empêche l'adsorption des effluents (phénomène endothermique connu), ces pourquoi le processus photocatalytique est favorisé dans un intervalle de 20 à 80 °C. Au delà de 80 °C l'agitation thermique augmente et provoquent le désordre au sein de la solution et bloque l'adsorption des molécules sur les sites actifs [10].

### **d. pH**

N'oublions pas que, la charge externe d'un photocatalyseur peut être positive, négative ou neutre. Ces pourquoi le pH du milieu réactionnel est un facteur déterminant, en effet une compétition entre les cations ou anions avec les molécules organiques peu se produire lors du processus de dégradation et occupent les sites actifs du photocatalyseur conduit ainsi au

## CHAPITRE III Photocatalyse des polluants organiques

freinage de la réaction et diminue le rendement photocatalytique [10]. Par exemple, l'augmentation du pH au-dessus de 10 encourage l'augmentation de la génération des radicaux d'hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$



### e. Accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , ...)

Lors de la photo-purification de l'eau les effluents sont souvent des molécules organiques. La minéralisation en présence de l'oxygène s'écrit comme suit:



On note que l'oxygène joue le rôle d'un médiateur réactionnel (accepteur d'électron), il empêche la recombinaison des paires électrons/trous par la formation du radical  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

De plus, la cinétique de dépollution est favorisée par l'introduction de l'oxygène moléculaire, ce dernier peut être généré par simple agitation ou barbotage direct de l'oxygène. Le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  peut être généré par craquage photocatalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ce craquage photocatalytique est influencé par les paramètres de la lampe utilisée (longueur d'onde du faisceau lumineux) [2].

### f. Flux lumineux:

Les paramètres de la lampe utilisée lors du bombardement lumineux peu jouer un rôle néfaste. Par exemple, la figure III.4 démontre que la vitesse de la photodégradation ( $r$ ) est linéairement fonction de la faible intensité incidente de la lumière ( $I$ ), à des valeurs intermédiaires de ( $I$ ) la vitesse de la photodégradation devient proportionnelle de  $I^{0.5}$  et à des grandes vitesses la photodégradation est indépendante de ( $I$ ) [3].

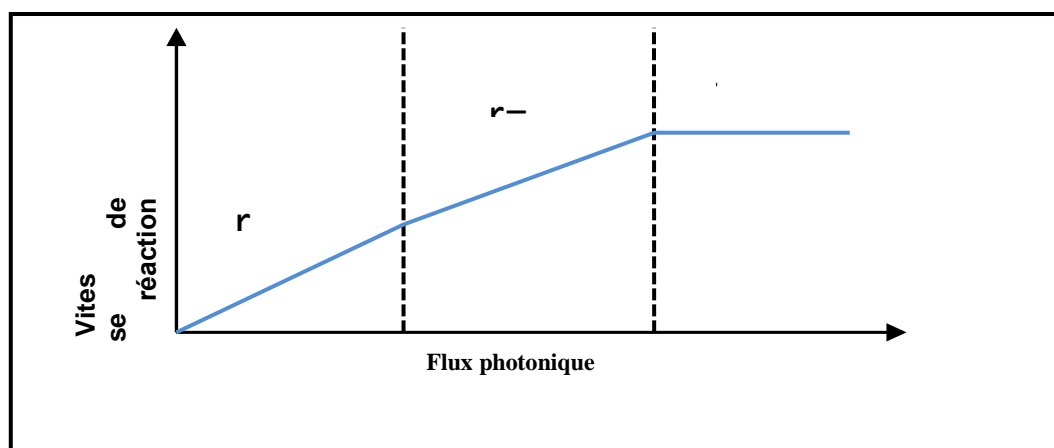


Figure III-4: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique. [19]

### III.5.2 Avantage de la photocatalyse:

Parmi les avantages de la photodégradation catalytiques on peut citer :

- La destruction quantitative des polluants.
- Possibilité de minéralisé totalement les polluants en formant du H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (chimie verte).
- Contrôle du processus par contrôle de T et P.
- La bonne activité du photocatalyseur sous différente morphologies, le non toxicité et le bon marché.
- Cette technique a une performance à des faibles concentrations des effluents.
- Une minime consommation énergétique.

### III.5.3 Applications de la photocatalyse:

La photocatalyse à réservé une place importante dans le domaine de la purification environnemental. En plus du traitement des eaux, la photocatalyse est employée comme un procédé de purification de l'aire tel que l'absorption ou dégradation la purification (NO<sub>x</sub>) responsable de l'acidification des pluies ou même leurs utilisations comme des autonétoyeurs des métaux ou verres dans les grandes surfaces des bâtiments, usines, administration etc...

D'autres applications de la photocatalyse peuvent être envisagées en médecine, énergie, industrie et autres. Des nanocatalyseurs peu captés les cellules de cancer par affinité, cette opération peut être suivie par bombardement photonique des agrégats (nanoparticules, cellules cancéreuses) résultant le détérioration des cellules. D'autre part, ce procédé est très célèbre lors de la production d'hydrogène par des nanoparticules stimulé par l'UV ou même lors de l'industrie de production des composés organiques [18][3].

### III.6 Polluants organiques :

La notion de polluants organiques défini une série de molécules organiques provenant de l'industrie des synthèses des pesticides, des solvants ou des colorants etc...Le protocole consiste a poussé l'oxydation des molécules pour les rendre a la fin des molécules minérales non nocives (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Ou bien neutralisé les hétéroatomes en molécules minérales neutres à la fin du processus (produits soufrés en sulfate, dérivés halogénés en halogénures, dérivés phosphorés en phosphates...).

Cependant, les molécules aminées peuvent être facilement hydrolysées en ammonium. L'ammonium étant donné une molécule très réactive, la présence des protons dans le milieu réactionnel empêche l'oxydation de l'ammonium leur oxydation. Par exemple l'amine primaire de l'amélide (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) peu être aisément et totalement transformé en NO, Par contre

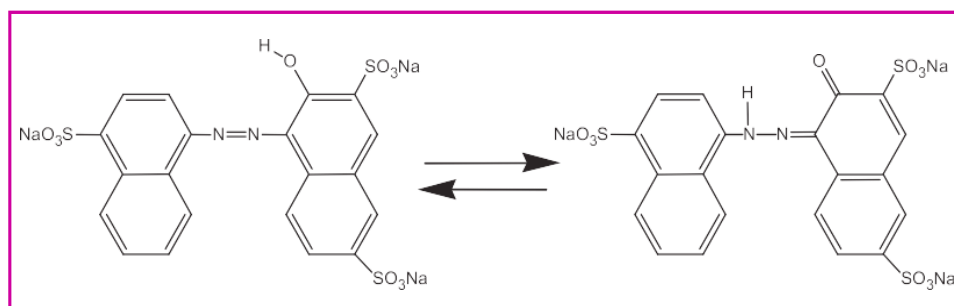
## CHAPITRE III Photocatalyse des polluants organiques

l'ammonium est le produit d'oxydation de l'amine de l'aminophénol [20]. L'effet inductif et la densité électronique des cycles aromatiques est en réalité l'origine des causes de la destruction des molécules organiques support des groupements donneurs [21] [22].

D'autre part, du moment où la plus part des colorants organique sont a la base de fonction azoïques -N=N-. Cette fonction peut être sélectivement et facilement transformée en  $N_2$ . Par contre, la transformation en forme hydrazine isométrique pousse l'azote a se transformé en  $NH^+$  (Figure III.4).

Dans ce qui précède, La photocatalyse, peu transformé la triazine en acide cyanurique  $C_3H_3N_3O_3$  (composé neutre), et ne peu pas dans aucun cas craqué les liaisons du cycle benzénique.

Notons que des fois il est nécessaire de coupler la photocatalyse avec d'autres procédés pour des causes économiques, tel que le traitement de lixiviats de décharge.



**Figure III.4:** Inter conversion azo/hydrazo dans le cas de l'amarante. [22]

### III.7 La photocatalyse pour l'élimination des polluants :

#### III.7.1 La photocatalyse dans les réfrigérateurs : pas d'odeurs ni de bactéries :

Les odeurs alimentaires proviennent de molécules organiques simples : butane dionée (beurre rance), diméthyle disulfure (choux), furfural (lait brûlé), 2-heptanone (fromages), etc. Ces molécules sont totalement dégradables en  $CO_2$  et  $H_2O$  par photocatalyse en phase gazeuse dans l'air humide. L'atmosphère froide du réfrigérateur (+ 4°C) est favorable à l'adsorption des odeurs sur  $TiO_2$  ainsi que de leurs intermédiaires réactionnels et ne nuit pas à l'activation du photocatalyseur, totalement indépendante de la température. La lumière UV-A est fournie par des diodes UV (LED) qui n'ont aucun effet thermique et possèdent une durée de vie voisine de celle du réfrigérateur. Bien entendu, leur longueur d'onde est  $\leq 380$  nm pour pouvoir activer  $TiO_2$ . Le réacteur photocatalytique consiste en une petite cellule à lit traversé où  $TiO_2$  est déposé sur un support perméable aux gaz, à base de papier photo-inerte sur lequel les particules de photocatalyseur sont collées par un liant à base de silice amorphe transparente

## CHAPITRE III Photocatalyse des polluants organiques

---

aux rayons UV. Le micro-photoréacteur est placé au sommet du réfrigérateur sur le circuit de recirculation d'air destiné à uniformiser la température. Les tests préliminaires ont été effectués in situ dans un modèle de série, en travaillant à la fois sur des composés odorants et sur des microorganismes.

### III.7.2 Photolysedel'ozone(O<sub>3</sub>/UV)

Le procédé O<sub>3</sub>/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [23]. Le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) d'O<sub>3</sub> à 254 nm est de l'ordre de 3600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Le procédé d'oxydation par O<sub>3</sub>/UV est plus complexe, parce que les radicaux OH<sup>•</sup> sont produits à travers différents chemins réactionnels:



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation: les caractéristiques spectrales et de transmissivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante.

### III.7.3 Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq.III.10). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même en forte concentration [24]).



Le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV présente tout de même quelques inconvénients. En effet, la vitesse d'oxydation des composés organiques est limitée par la vitesse de formation des radicaux hydroxyles. De plus, le faible coefficient d'absorption de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm est un désavantage, en particulier lorsque les molécules organiques à traiter agissent

### CHAPITRE III Photocatalyse des polluants organiques

---

comme des filtres. Les vitesses de formation de ces radicaux s'avèrent plus élevées lorsque la radiation est plus énergétique c'est-à-dire pour des longueurs d'onde plus faibles. C'est le cas lorsqu'on utilise des lampes à vapeur de mercure dopées au xénon où l'émission est comprise entre 210 et 240 nm.

**Références  
bibliographiques  
CHAPITRE III**

### REFERENCES CHAPITRE III

- [1] <https://www.canal-4.tv/video/université-de-tous-les-savoirs/la-catalyse.1888>
- [2] Atef A., 2013. Elaboration De TiO<sub>2</sub> Sous Forme De Couche Mince Dopée Et Nanotubulaire : Caractérisation Électrochimique Et Performance Photocatalytique. Thèse de Doctorat, Université El Manar, Tunisie, 132.
- [3] Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Richard B., Hashib M. A., 2010. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, 27.
- [4] <http://www.Slideplayer.fr/slide/1628557/>. Consulté le 23 Mars 2017.
- [5] Shah M., 2014. Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process. International Journal of Environmental Bioremediation & Biodégradation, 2, 231-242
- [6] CHEBLI D., 2012. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, 188.
- [7] Alaton A., 2003. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. Coloration Technology, 119, 345–353
- [8] Sarria M.V.M., 2003. Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, These de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausannen,
- [9] Oppenlander., 2003. Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 353–368)
- [10] Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M., 2016. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics , Mechanistic Aspects , and Design- A Review. Chemical Engineering Communications, 203, 1415–1431.
- [11] Guergour S., 2014. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 79
- [12] Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A., 2011. Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. Journal of Advanced Chemical Engineering, 1, 8.
- [13] Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G., 2001. Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe<sup>3+</sup> -EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. Chemosphere, 59-65.

## CHAPITRE III Références bibliographiques

---

- [14] Herrmann J. M., 2010. Environmental photocatalysis: Perspectives for China, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon1. France. 53, 1831-1843.
- [15] Simon Ing. J. C., Dauby Ir B., Nonet Ir S., Gramme., Cebedeau., 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), 22.
- [16] Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., 2013. Adsorption et photo dégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>), 239-250
- [17] <http://www.ouziouinim.e-monsite.com/pages/memoire-de-fin-d-etude-1.html>. Consulté le 11 Mars 2017.
- [18] HELALI S., 2012. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) ,Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1. France, 196.
- [19] Herrmann J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*. 53, 115-129
- [20] Bui T.H., Dégradation photocatalytique des principaux composés azoïques présents dans les effluents aqueux, issus de l'industrie textile, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 2005.
- [21] Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P., Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electro density, hydrophobicity and polarizability properties, *Wat Research*, 1996, 30, p. 1137.
- [22] Guillard C., Horokoshi S., Watanabe N., Hidaka H., Pichat P., Photocatalytic degradation mechanism for heterocyclic derivatives of triazolidine and triazole, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 179, p. 155.
- [23] J. Toth, *J. Colloid Interf. Sci.* 225 (2000) 378–383
- [24] F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, *Dyes and pigments* 60 (2004) 1–7.

# **Conclusion générale**

### CONCLUSION GENERALE

Vue de leurs rapport surface/volume (grande surface spécifique), les nanomatériaux ont ouvert un nouveau axe de recherche nommé nanocatalyse (homogène ou hétérogène). Cette discipline ne cesse d'étonner les chercheurs traduits par le nombre croissant des recherches au cours de ces dernières années par rapport au procédé classique.

Parmi les disciplines de la nanocatalyse on distingue la photocatalyse (homogène ou hétérogène) qui consiste à stimuler les nanocatalyseurs par une énergie photonique.

Beaucoup de solutions aux problèmes industriels ont trouvé la lumière par l'utilisation de la photocatalyse à savoir les odeurs, les résidus organiques volatils et les bactéries.

Beaucoup de photocatalyseurs ont été employés dans les procédés photocatalytiques ou le dioxyde de titane présente le photocatalyseur le plus employé à cause de ces multiples avantages (non-toxicité, l'insolubilité, la stabilité chimique et le faible coût).

De nouveaux domaines d'applications pertinents ont entraîné de se développer comme la récupération des cations métalliques la photo-détection des bactéries.....etc