

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



Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen
Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire de :



Master en Physique

Option : Physique Energétique, et Energies Renouvelables

**Étude des matériaux détecteurs à base d'oxyde
dans les applications environnementales (qualité
de l'air, qualité de l'eau)**

Présenté par : BEN-YELLES Sid Ahmed

Soutenu le 24 juin 2018 devant le membre du jury :

Dr. S. BENSMAINE	Présidente	UNIV.TLEMCEN
Dr. M. BOUCHAOUR	Encadrante	UNIV.TLEMCEN
Dr. L. MERAD	Examineur	UNIV.TLEMCEN
Dr. C. ZIDANI	Examinatrice	UNIV.TLEMCEN

Année Universitaire : 2017/2018

« La seule limite à la hauteur de vos réalisations est la portée de vos rêves et votre volonté de travailler dur pour les réaliser »

Alfred De Musset

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, que Dieu vous
gardent pour nous.*

A mes chers frères : Imed, Mustapha, Djamil,

A ma fiancée Amel

A toute ma famille

A ma directrice de mémoire de master Dr. M. BOUCHAOUR

A tous mes amis

Remerciement

Ce manuscrit a été réalisé à l'Unité de Recherche « Matériaux et Energies Renouvelables », URMER à l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Physique, au titre de l'année universitaire 2017-2018.

Je remercie **ALLAH** de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience à bien mener ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à **Dr. M. BOUCHAOUR** maître de conférences B à l'université de Tlemcen, de m'avoir encadré tout au long de mon mémoire. Je lui suis très reconnaissant pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie.

Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.

Je remercie **Pr. M. MOKHTARI**, directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement de l'université de Tlemcen, et son équipe pour leur aide dans l'application chimique.

Je remercie **Dr. D. GUETTAYA**, membre de l'équipe du laboratoire de chimie inorganique et environnement pour sa précieuse aide dans mon mémoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé dans la poursuite de mes études, ainsi que pour leur aide, leur compréhension et leur soutien.

Je remercie **Dr. S. BENSMAINE** maitre de conférences A à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

J'exprime toute ma gratitude aux **Dr. L. MERAD** et **Dr. C. ZIDANI**, Maitres de Conférences A et Maître de Conférences B à l'Université de Tlemcen, respectivement, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie infiniment **Mr. K. DOUZI** pour son aide précieuse dans la fourniture des produits et dans la partie expérimentale.

Sommaire

Liste des figures	1
Liste des tableaux	4
Introduction générale.....	6
Chapitre I : Généralités sur les matériaux oxydes	9
I. Oxyde de zinc.....	10
I.1 Introduction	10
I.2 Propriétés du ZnO.....	13
I.2.1 Propriétés cristallographiques du ZnO	13
I.2.2 Liaison chimique	14
I.2.3 Propriétés optoélectroniques du ZnO.....	15
I.2.4 Propriétés électriques	15
I.2.5 Propriétés optiques.....	17
I.2.6 Propriétés thermiques.....	18
I.2.7 Propriétés chimiques et catalytiques	19
I.2.8 Récapitulatif des Propriétés physiques	19
II. Conclusion.....	20
Chapitre II : Applications des matériaux oxydes.....	21
I. Capteur à gaz	22
II. Cellule photovoltaïque	23
III. Diode luminescente	24
IV. Capteur piézoélectrique.....	25
V. Applications photocatalytiques	25
VI. Autres applications	26
VII. Conclusion.....	27
Chapitre III : Pollution environnementale (qualité de l'air, qualité de l'eau).....	28
I. Introduction	29
II. La pollution de l'eau.....	29
II.1 Introduction	29
II.2 Origines des pollutions.....	29
II.3 Pénétration et les trajets de la pollution.....	30
II.4 Mesures nécessaires pour l'examen de la qualité des eaux	31

II.5	<i>Procédés de dépollution des eaux</i>	32
II.5.1	<i>Procédés physiques</i>	32
II.5.2	<i>Procédés chimiques</i>	32
II.5.3	<i>Procédés biologiques</i>	33
II.5.4	<i>Procédés d'oxydation avancés</i>	33
II.5.5	<i>Description et caractéristiques du radical hydroxyl OH •</i>	34
II.5.6	<i>Différents types de procédés d'oxydation avancée</i>	35
II.5.7	<i>Colorant bleu de méthylène</i>	38
III.	<i>Pollution de l'air</i>	39
III.1	<i>Introduction</i>	39
III.2	<i>Polluants atmosphériques et leurs sources</i>	40
III.3	<i>Différentes méthodes de mesures spécifiques aux polluants</i> ..	40
III.4	<i>capteurs de gaz</i>	41
III.4.1	<i>Définition et Généralité sur les capteurs à gaz</i>	42
III.4.2	<i>Principe de détection</i>	43
III.4.3	<i>Principaux paramètres d'un capteur de gaz</i>	43
III.5	<i>Différents types de capteurs à gaz</i>	44
IV.	<i>Conclusion</i>	48
	<i>Chapitre IV : Résultats et discussion</i>	49
I.	<i>Introduction</i>	51
I.1	<i>Principe de la spectrométrie d'absorption</i>	51
II.	<i>Dégradation du bleu de Méthylène par la photocatalyse Visible/ZnO</i>	53
II. 1	<i>Matériels utilisés</i>	53
II.2	<i>Analyse spectrophotométrique UV-Visible</i>	54
III.	<i>Dégradation du bleu de Méthylène par la photocatalyse Visible/ZnO</i>	56
III. 1	<i>Analyse spectrophotométrique UV-Visible</i>	57
III.2	<i>Photocatalyse UV/ZnO</i>	59
III. 3	<i>Influence du pH sur la dégradation</i>	61
IV.	<i>Capteurs à gaz à base d'oxyde de zinc (ZnO)</i>	64
IV.1	<i>Structure d'un capteur à base d'oxyde</i>	64
III.2	<i>Interaction gaz – solide</i>	65
V.	<i>Conclusion</i>	66

<i>Conclusion générale & perspectives</i>	67
<i>Références bibliographiques</i>	69

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : Types de pollution et de contamination et leurs effets sur la santé humaine.....7

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux oxydes ZnO et TiO₂

Figure I-1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)..... 10

Figure I-2 : Oxyde de zinc (ZnO) en poudre..... 10

Figure I-3 : Quantité d'articles du ZnO jusqu'à ces jours 11

Figure I-4 : Arborescence historique du ZnO..... 12

Figure I-5 : Structures cristallines du ZnO : Zincline (a), Wurtzite (b) et Rocksalt (c)..... 13

Figure I-6 : Structure Hexagonale (Wurtzite) du ZnO..... 14

Figure I-7 : Tableau de Classification périodique des éléments..... 15

Figure I-8 : Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc..... 15

Chapitre II : Applications des matériaux oxydes

Figure I-1 : principe d'un capteur à gaz.....22

Figure I-2 : cellule solaire hétérojonction avec une couche de ZnO.....24

Figure I-3 : schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....24

Figure I-4 : Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.....25

Figure I-5 : Schéma du processus photocatalytique26

Chapitre III : La pollution environnementale (qualité de l'air, qualité de l'eau)

Figure II-1 : Publications scientifiques sur l'utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée selon l'étude de Web Of Science (Mai 2015).....	33
Figure II-2 : Nombre de publications sur la désinfection photocatalytique.....	37
Figure II-3 : Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène.....	38
Figure II-4 : Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau.....	39
Figure III-1 : Nombre d'articles sur les capteurs de gaz.....	42
Figure III-2 : Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz.....	43
Figure III-3 : Arborescence des différentes familles de capteurs de gaz.....	44
Figure III-4 : schéma d'un exemple de capteur réactifs (Pellistor).....	45
Figure III-5 : schéma d'un capteur a gaz FET.....	45
Figure III-6 : schéma d'un capteur MOX.....	46

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure I-1 : schéma du principe de la spectrophotométrie.....	52
Figure II-1 : Agitation de la solution BM.....	53
Figure II-2 : ZnO utilisé dans cette étude.....	54
Figure II-3 : La solution bleu de méthylène avant et après dégradation par photocatalyse Visible/ZnO. [ZnO]=0.5g/l.....	54
Figure II-4 : influence photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.....	55
Figure II-5 : Effet de la concentration sur l'absorbance du ZnO et sur le pH.....	56
Figure III-1 : Réacteur de photocatalyse UV/ZnO.....	57

Figure III-2 : Spectromètre de type parkinelmer UV/Vis spectrometer Lambda 25 du Laboratoire de Chimie de l'Environnement.....	58
Figure III-3 : Spectre d'absorbance du bleu de Méthylène.....	58
Figure III-4 : Effet de concentration du ZnO sur la dégradation de bleu de Méthylène.....	60
Figure III-5 : Dégradation du bleu de Méthylène en fonction du temp en présence du ZnO.....	61
Figure III-6 : Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène.....	62
Figure IV-1 : schéma représentatif de la structure d'un capteur à gaz à base d'oxyde.....	64
Figure IV-2 : Schéma du banc de mesure en résistance.....	65

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les matériaux oxydes

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	14
Tableau I-2 : Variation de la résistivité électrique de la couche mince ZnO élaborée sur un substrat de Silicium en fonction de la température du traitement thermique.....	16
Tableau I-3 : Quelques propriétés électriques de ZnO.....	17
Tableau I-4 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	17
Tableau I-5 : Coefficient de dilatation thermique du ZnO en fonction de la température de chauffage.....	18
Tableau I-6 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite.....	20

Chapitre II : Applications des matériaux oxydes

Tableau I-1 : différents types de capteurs à gaz.....	23
--------------------------------------------------------------	----

Chapitre III : pollution environnementale (qualité de l'air, qualité de l'eau)

Tableau II-1 : Origines des pollutions.....	30
Tableau II-2 : Différents types de procédés d'oxydation avancée.....	34
Tableau II-3 : Potentiel d'oxydation des espèces oxydantes.....	35
Tableau II-4 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....	38
Tableau III-1 : Récapitulatif des méthodes d'analyses de gaz.....	41
Tableau II-1 : Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz.....	47

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau I-1 : Résultat de l'absorbance et du pH à différentes concentrations du ZnO.....	55
Tableau III-I : Absorbance de la solution bleu de Méthylène en fonction de la concentration du ZnO.....	59
Tableau III-2 : Rendement de la photocatalyse UV/ZnO.....	60
Tableau III-4 : Absorbance de la solution bleu de Méthylène dans un milieu acide et un milieu basique et un milieu naturel.....	62
Tableau III-5 : Rendement de la photocatalyse UV/ZnO dans le milieu acide et le milieu basique et milieu naturel	63

Introduction générale

La Terre est une planète adaptée aux besoins des êtres humains. Elle fournit tout ce qui est nécessaire à leur survie : eau, air, nourriture, ... Par contre, elle a besoin d'entretien. Malheureusement, depuis plusieurs années, on a laissé aller les choses. Aujourd'hui, la Terre est plus menacée par la pollution, le réchauffement climatique, la surproduction, etc. Il faut donc s'en occuper. En fait, on n'a pas le choix. On ne peut pas changer de planète comme on change de voiture. Il faut donc en prendre soin avant qu'il ne soit trop tard.

En effet, l'environnement est une question qui touche tous les aspects de la vie. Les sources de pollution, de contamination environnementale sont multiples. Les effets sur l'environnement et sur la santé humaine (maladies respiratoires, gastro-entérite, risque de cancer, ...) de ces pollutions, qu'elles soient de natures chimiques (pesticides, composés organique, métaux lourds, ...) ou biologiques (bactéries moisissures, levures, parasites, virus) sont préoccupants [1].

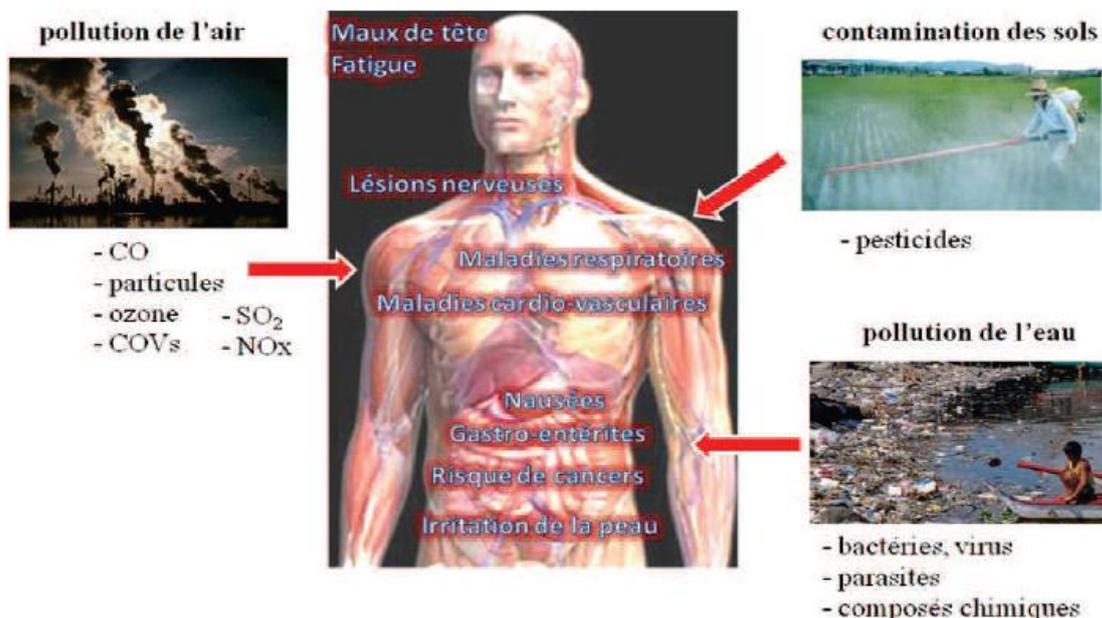


Figure 1 : Types de pollution et de contamination et leurs effets sur la santé humaine [1].

En 2012, il est estimé que plus d'un milliard de personnes n'ont pas l'accès à l'eau potable. Certaines régions de la planète sont plus touchées que d'autre par exemple le cas du Moyen-Orient, de l'Afrique

sub-Saharien, de L'Asie. Cependant les maladies d'origine hydrique ne sont pas limitées aux pays en voie de développement.

D'un autre côté, la pollution de l'air est maintenant pleinement reconnue comme un problème de santé publique important, responsable d'une gamme croissante d'effets sur la santé qui sont bien documentés à partir des résultats d'un vaste effort de recherche mené dans de nombreuses régions du monde [2].

Pour le traitement de la pollution chimique et microbiologique des ambiances intérieures (l'eau et l'air), la photocatalyse s'avère une solution à ce grand problème. Elle fait, aujourd'hui l'objet de nombreux développements. Son principe consiste à décomposer les molécules organiques par une succession de réactions chimiques. Ces réactions de dissociation peuvent être initiées par irradiation de la surface d'un matériau semi-conducteur [3].

Par ce principe, l'élément de caractère physique et d'esprit chimique a attiré notre attention et a élargi notre vision, il s'agit de **l'oxyde du Zinc (ZnO)**. Il s'agit d'un matériau de futur dans diverses applications et principalement dans l'application de la dépollution. Dans ce travail nous avons choisi le plan suivant :

Dans le premier chapitre, nous prendrons connaissance avec le ZnO en étudiant ses propriétés physico-chimiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes applications des matériaux oxydes.

Dans le troisième chapitre, on va aborder la pollution de l'environnement à deux caractères ; qualité de l'eau et qualité de l'air, ainsi les différents types de capteurs à gaz.

Quant aux résultats expérimentaux de l'étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en présence de l'oxyde de zinc, ainsi que le principe de détection de gaz à base de ZnO, nous les aborderons et détaillerons dans le quatrième chapitre.

Et enfin on terminera cette étude par une conclusion générale et des perspectives futures à ce travail.



Chap. I :

***Généralités sur les matériaux
oxydes***

I. Oxyde de zinc :

I.1 Introduction :

L'oxyde de zinc est classé comme un semiconducteur en science des matériaux. Les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées ans l'industrie chimique et pharmaceutique, il y'a plusieurs années. De nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent actuellement un vif intérêt pour ce matériau de par ses multiples propriétés à savoir : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, et faible absorption de l'eau.

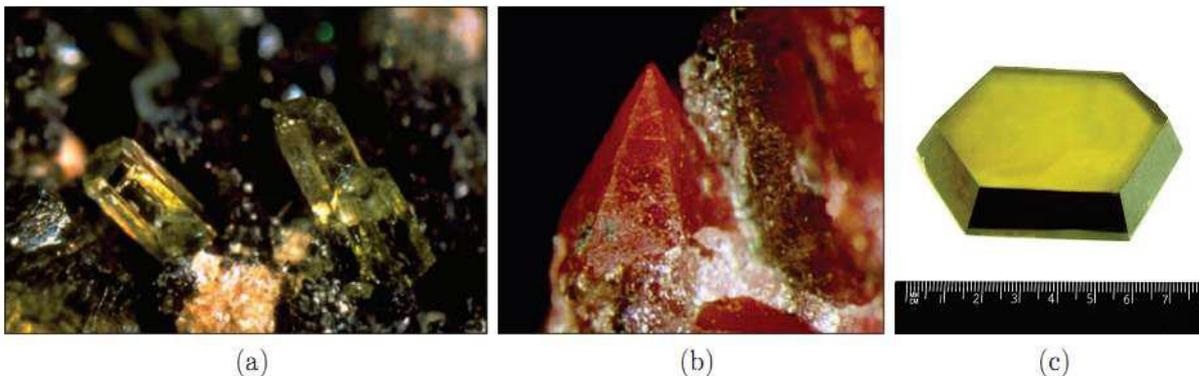


Figure I-1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c) [4]. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [5].

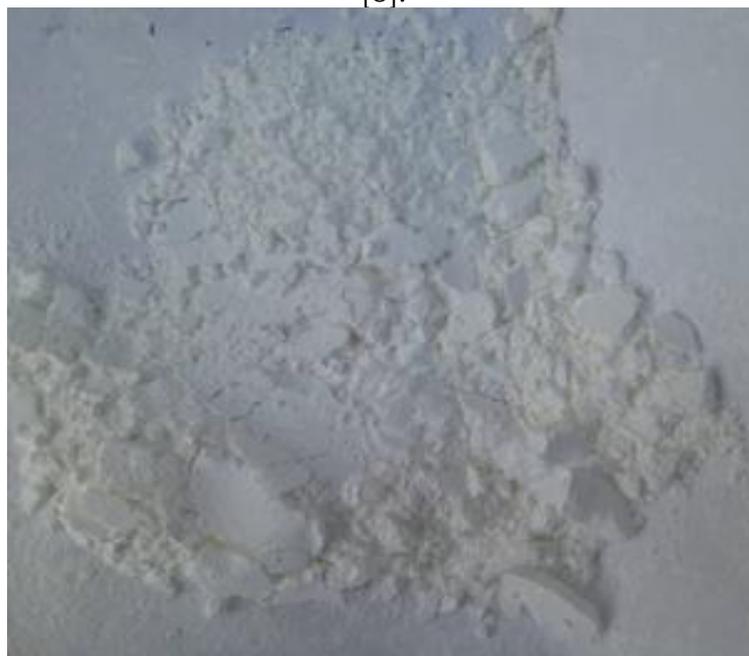


Figure I-2 : ZnO en poudre utilisé dans notre étude.

Ses bonnes propriétés électriques ont conduit en 1960 à la première application électrique sous forme de couches minces dans les dispositifs à ondes acoustiques. La difficulté de doper ZnO en type p c'est-à-dire en déficit d'électrons, a ralenti les recherches sur ce matériau en 1985 [6].

Aujourd'hui, le nombre important d'articles scientifiques publiés sur l'intérêt de l'obtention des couches minces et des nanostructures de ZnO ne cesse d'augmenter (Figure I-3) [4].

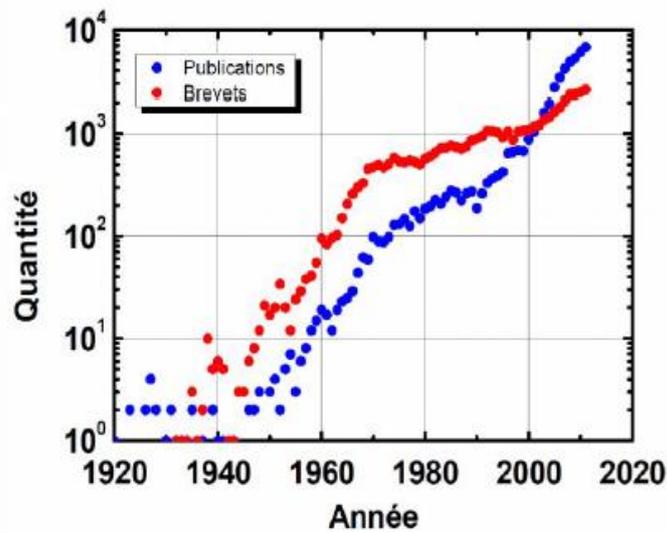


Figure I-3 : Quantité d'articles du ZnO jusqu'à ces jours [4].
L'historique et l'état de l'art du ZnO est résumé dans l'arborescence suivante.

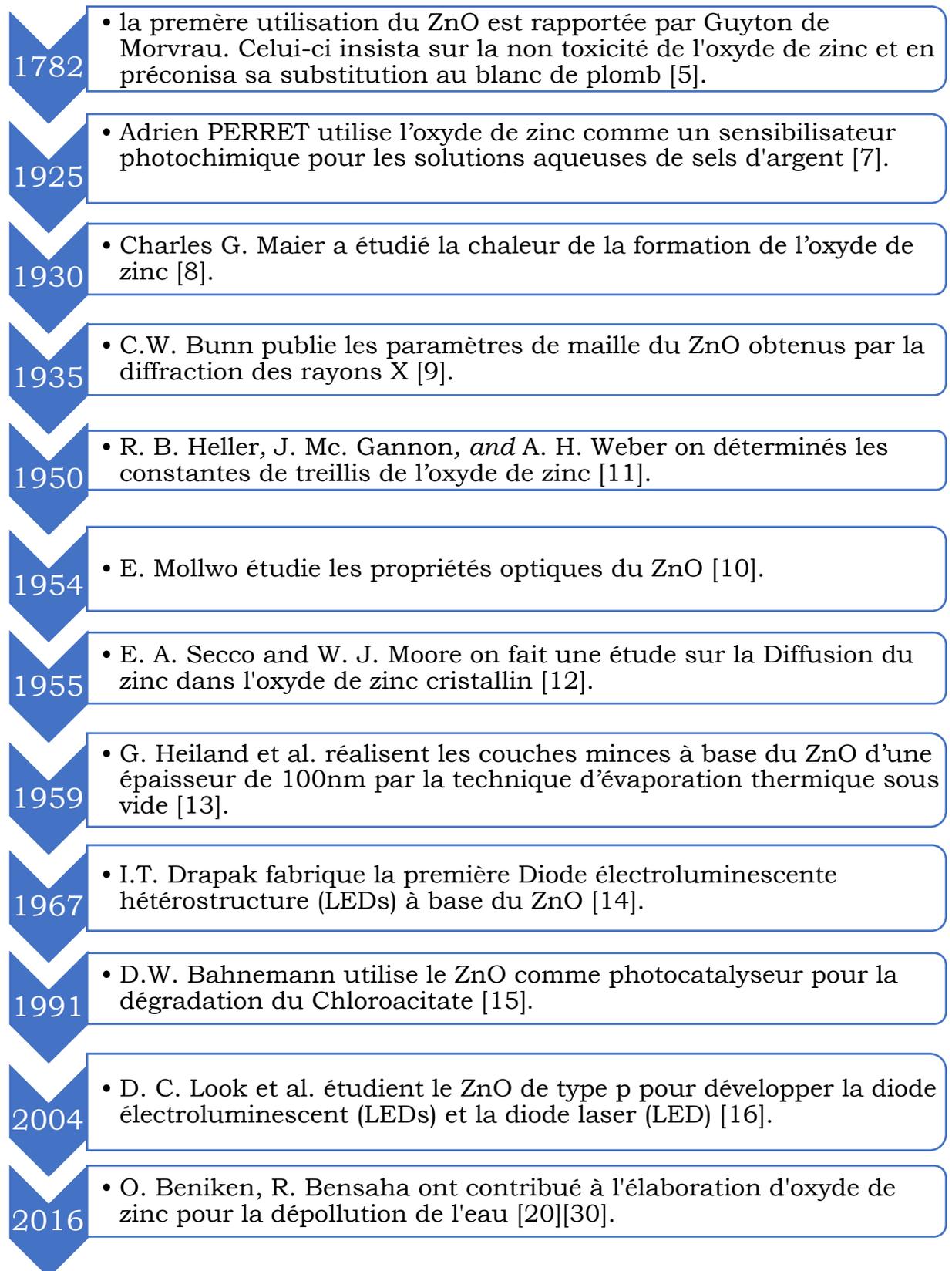


Figure I-4 : Arborescence historique du ZnO.

I.2 Propriétés du ZnO :

I.2.1 Propriétés cristallographiques du ZnO :

Le ZnO est un élément de type II-VI, et se cristallise suivant trois structures différentes : zincblende (a), hexagonale wurtzite (b) et NaCl (c), comme l'indique la figure I-5. La phase wurtzite est la plus stable dans les conditions ambiantes. Uniquement par une croissance sur un substrat de structure cristalline cubique, la structure zincblende peut être stabilisée, or la structure NaCl ne peut être obtenue qu'à une très haute pression [22].

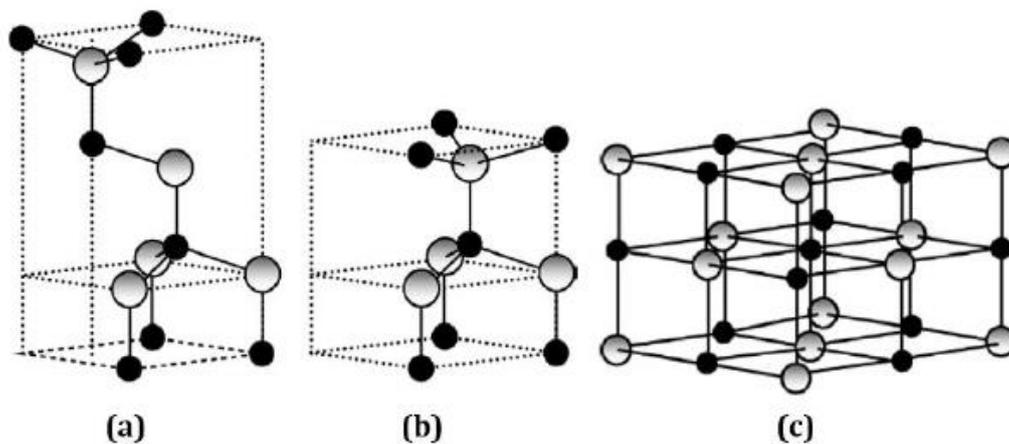


Figure I-5 : Structures cristallines du ZnO : Zincblende (a), Wurtzite (b) et Rocksalt (c) [17].

Ce n'est que durant les années 30 que les premières études cristallographiques de l'oxyde de zinc sont apparues [18]. Le ZnO se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite dans lequel les ions d'oxygène sont disposés conformément à un réseau de type hexagonal compact et les ions de zinc sont disposés au milieu des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Un exemple de la structure hexagonal du ZnO en poudre est donné dans la figure I-6. Les grandeurs « a » et « c » correspondent aux paramètres de maille et ont respectivement des valeurs 0.3249nm et 0.5206nm [18].

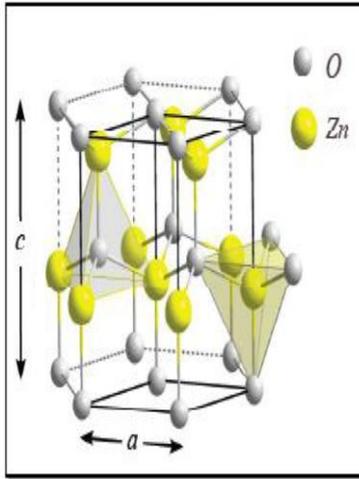


Figure I-6 : Structure Hexagonale (Wurtzite) du ZnO [5].

Dans le tableau I-1 un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc est présenté.

Réseau Hexagonale Wurtzite	
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Suivant l'axe a $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 1,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [19].

I.2.2 Liaison chimique :

Les atomes de zinc et d'oxygène composent le ZnO appartenant respectivement au groupes II et IV du tableau périodique des éléments (Figure I-7).

Dans une large gamme de 10^{-2} à $10^9 \Omega.cm$ se situent les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques. En fonction du dépôt, X.L. Xu et *al.* et T.K. Subramanyam et *al.* ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces. Cette évolution est indiquée dans le tableau I-2.

Température de traitement thermique (K)	27C°	550C°	750C°
Résistivité électrique ($\Omega.cm$)	1.6×10^{-2}	1.3×10^1	10^9

Tableau I-2 : Variation de la résistivité électrique de la couche mince ZnO élaborée sur un substrat de Silicium en fonction de la température du traitement thermique [20].

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. On peut obtenir des mobilités différentes selon le mode de préparation. La mobilité dépend de la température du recuit in-situ et de la taille des cristallites du ZnO d'après M. Bouderbala et *al.* La mobilité du ZnO passe de $10cm^2V^{-1}s^{-1}$ à $22cm^2V^{-1}s^{-1}$ [20] alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm et ceci lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C. Au-delà de 300 °C on constate d'un côté que la taille des cristallites diminue de 275nm à 270nm et de l'autre côté que la mobilité diminue de $22cm^2V^{-1}s^{-1}$ à $19cm^2V^{-1}s^{-1}$. Le tableau suivant présente quelques propriétés électriques du ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.2 eV
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.6m_0$
Densité d'états dans BC	$3.17 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

Tableau I-3 : Quelques propriétés électriques du ZnO [21].

1.2.5 Propriétés optiques :

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. En fonction des conditions d'élaboration sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [22].

Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques tels que l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation par ablation laser (PLD) etc. L'émission des films de ZnO a été étudié en raison de son efficacité lumineuse élevée, et de sa grande énergie de liaison d'excitation.

Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 Mev
Transmittance	> 90%

Tableau I-4 : Quelques propriétés optiques de ZnO [5].

Les recherches en photoluminescence ont eu pour but d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet, par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. Le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation selon la plupart des auteurs [5].

I.2.6 Propriétés thermiques :

Les températures de dépôt et de traitement thermique présentent une influence significative sur les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches minces ZnO lors de la réalisation de ces dernières (couches minces). A Une température inférieure à 700C°, une haute qualité de couches minces du ZnO peut être obtenue. L'énergie de liaison exciton $E_l=60\text{ meV}$, ouvre la voie pour une bande d'émission très intense [36].

I.2.6.1 Coefficient de dilatation thermique (α_{ij}) :

Le coefficient de dilatation thermique représente l'expansion en volume du matériau. Il dépend de la température de chauffage et de la direction cristallographique. α_{ij} prend les valeurs indiquées dans le tableau I-5 concernant le ZnO wurtzite.

T(K)	273	313
$\alpha_{33}(K^{-1})$	3.5×10^{-6}	3.9×10^{-6}
$\alpha_{11}(K^{-1})$	6.0×10^{-6}	3.2×10^{-2}

Tableau I-5 : Coefficient de dilatation thermique du ZnO en fonction de la température de chauffage [36].

I.2.6.2 Conductivité thermique (k) :

La conductivité thermique est étroitement liée à la contribution des modes vibratoires, rotationnelles et électroniques de l'atome. Elle est prise en compte dans les applications des dispositifs électroniques et optoélectroniques de haute puissance et à haute température. Pour les couches minces de ZnO sur un substrat de verre, sa valeur est de $k=15\text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [36].

I.2.6.2.1 Capacité thermique massique (C_p) :

La capacité thermique massique définit l'énergie thermique nécessaire par unité de masse pour élever la température du matériau d'un degré Kelvin. Pour ce qui est du ZnO en couches minces sur un substrat de verre sa valeur est : $C_p=519.3 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T=300\text{K}$ [36].

I.2.7 Propriétés chimiques et catalytiques :

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfurisation. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [5].

En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), et aussi de l'oxydation des phénols. De son degré de perfectionnement du dopage du semiconducteur et de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, en dépendent les propriétés catalytiques. L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Dans l'eau, il est insoluble par contre dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique il est soluble. Par applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques, des travaux récentes sont à l'étude pour la mise en forme de ZnO. A basse température dans un réacteur acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH}_2)$, on obtient un nouveau matériau poreux. Le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH}_2)$ par activation ultrasonique en milieu aqueux est la base du processus [5].

I.2.8 Récapitulatif des Propriétés physiques :

Quelques propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I-6.

Propriétés	Valeurs
Masse volumique	5.606g.cm ³
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1 – 1.2 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0: 6.5 \cdot 10^{-6}$, $c_0: 3.0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8.656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,2 eV
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Masse effective du trou	0.59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹

Tableau I-6 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite

[5].

II. Conclusion :

Ce premier chapitre était consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Nous nous sommes intéressés à ses principales propriétés physiques, structurales, électriques, optoélectroniques, optiques, thermiques. L'intérêt de l'utilisation de ce matériau est étalé dans le chapitre suivant.



Chap. II :

***Application des matériaux
oxydes***

Le ZnO suscite un très grand intérêt par la communauté scientifique. Ses applications sont multiples. Nous les exposons dans ce qui suit.

I. Capteur à gaz :

Un grand nombre d'avantages est offert par les capteurs chimiques par rapport aux différentes techniques classiques utilisées aujourd'hui pour mesurer le niveau de concentration de différents polluants dans l'atmosphère. Leur simplicité d'utilisation, leur faible coût et leur miniaturisation, Explique l'intérêt suscité depuis plusieurs années par ces dispositifs, renforcé par le contexte actuel en termes de contrôles réglementaires dans agroalimentaire ou l'industrie chimique et de la surveillance de l'environnement. La détection d'un gaz par un capteur se fait via l'interaction d'un gaz et d'un matériau sensible, qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico-chimiques (conductivité électrique, propriété optique, masse ...). Cette variation est ensuite transformée en un signal exploitable par un système de transduction approprié. Les performances du dispositif dépendent, en termes de sensibilité, de réversibilité, de sélectivité et de stabilité dans le temps du matériau. Il est difficile pour un matériau pur de répondre à l'ensemble de ces critères [23].

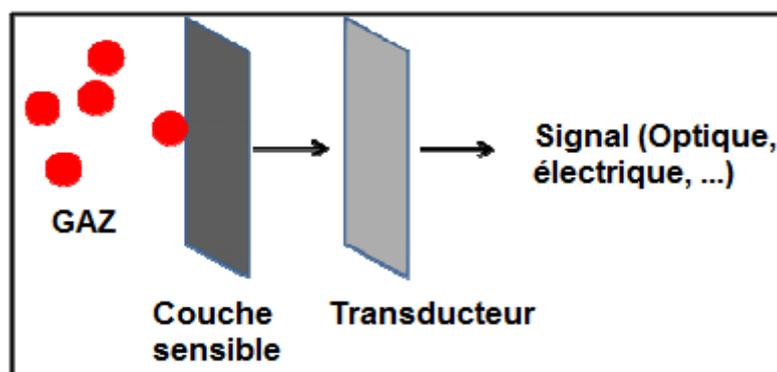


Figure I-1 : Principe d'un capteur de gaz [23].

Une vision générale de l'ensemble des capteurs qui peuvent être utilisés dans le domaine de la détection gazeuse, classés en fonction du mécanisme de transduction est donnée dans le tableau I-1 :

Type de transduction	Propriétés détectées
Thermique	Température, chaleur, etc.
Optique	Intensité de lumière, longueur d'onde, polarisation, etc.
Mécanique	Longueur, force, pression, écoulement, etc.
Electrique	Charge, courant, tension, résistance, inductance, etc.

Tableau I-1 : différents types de capteurs de gaz [23].

II. Cellule photovoltaïque :

Pour transformer l'énergie solaire en énergie électrique seuls les cellules photovoltaïques ou encore photopiles, qui sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs, possèdent la faculté de le faire. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé permettant de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charges de la bande de valence à la bande de conduction [21].

Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semiconducteur.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Ce rôle était approprié au ZnO pour sa propriété de transmittance à la lumière visible, et sa capacité de faire passer le courant à travers le composant photovoltaïque autant que semiconducteur de type n. Dans une cellule PV, le semiconducteur ZnO peut servir d'électrode transparente antireflet sur la couche supérieure [21].

Le ZnO a la propriété de rendre la surface de la cellule photovoltaïque plus rugueuse. La rugosité se présente comme un élément essentiel dans l'amélioration du taux de diffusion de la lumière dans la cellule solaire, ainsi, les photons permettront de libérer davantage de porteurs de charges, et donc de générer un maximum de paires électron-trou [21].

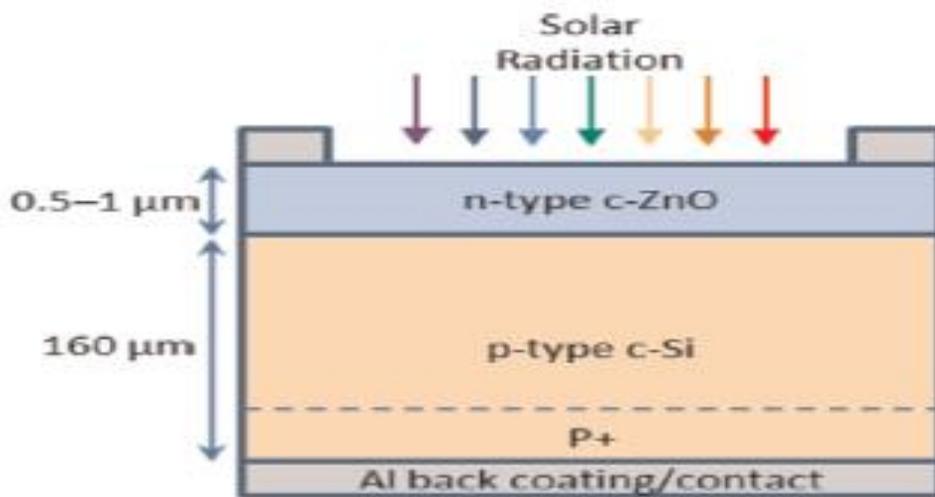


Figure I-2 : Cellule solaire hétérojonction avec couche ZnO antireflet [20].

III. Diode luminescente :

Contrairement de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) est de convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un candidat intéressant grâce à sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV en permettant l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV [24].

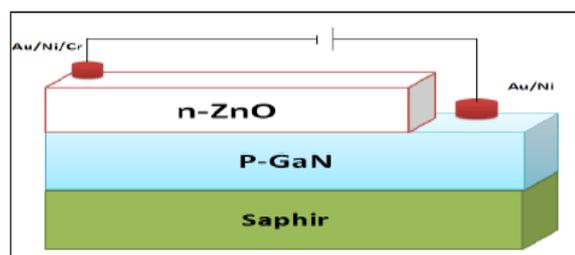


Figure I-3 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [24].

IV. Capteur piézoélectrique :

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression. La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : l'effet piézoélectrique direct où sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme [24].

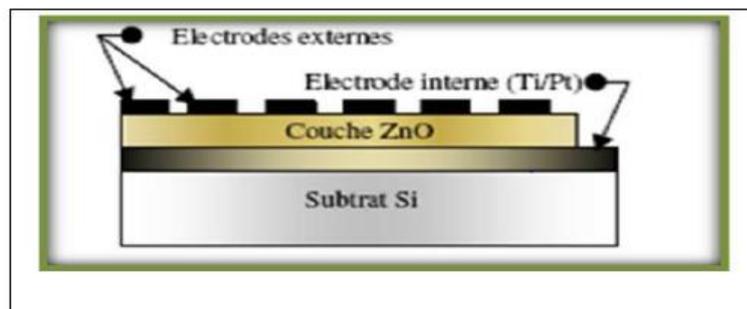


Figure I-4 : Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [5].

V. Applications photocatalytiques :

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée souvent employée dans la dépollution de l'eau et de l'air. Elle repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur par l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à la bande interdite. Ce processus engendre des paires électron-trou permettant la formation de radicaux libres dont le rôle est de minéraliser le polluant organique en CO_2 et H_2O . Les photocatalyseurs les plus employés sont des semiconducteurs ayant une large bande interdite comme le ZnO et le TiO_2 [29].

Le principe simplifié de la photocatalyse est schématisé dans la figure I-5. Les molécules donneuses et acceptuses sont respectivement modélisées par O_2 et H_2O qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'un photocatalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux [25].

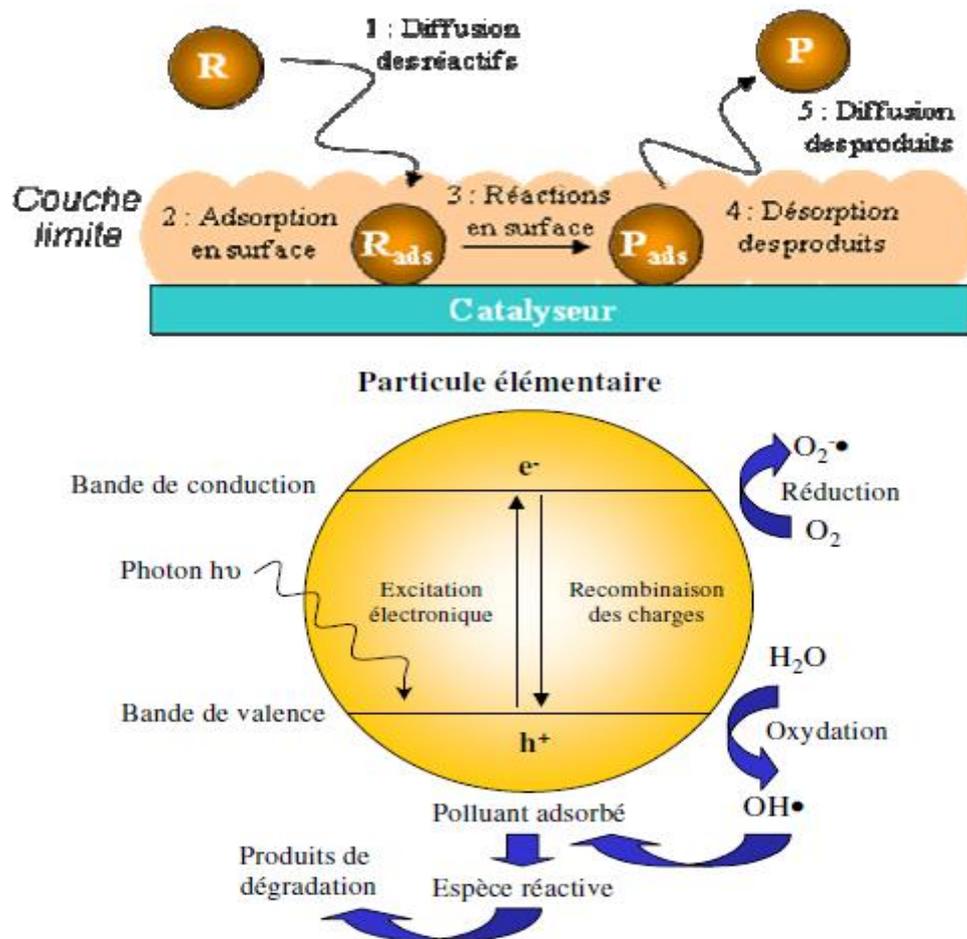


Figure I-5 : Schéma du processus photocatalytique [25].

VI. Autres applications :

Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique tel que l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire) grâce à leurs aptitudes à absorber la lumière UV. L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2) sont utilisés dans les crèmes solaires. Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de

transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible [25].

VII. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons abordé les différentes applications de l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane tel que la photocatalyse, le photovoltaïque, et les capteurs à gaz, détecteur de polluants...



Chap. III :

Pollution environnementale (qualité de l'air, qualité de l'eau)

I. Introduction :

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle.

On peut classer les pollutions selon la nature de l'agent polluant :

- Physique : rayonnements ionisants, réchauffement artificiel du milieu ambiant dû à une source de chaleur technologique
- Chimique : substances minérales, organiques ou encore de nature biochimique
- Biologique : microorganismes pathogènes, populations d'espèces exotiques invasives introduites artificiellement par l'homme. [26]

II. La pollution de l'eau :

II.1 Introduction :

Ces dernières années la population s'accroît en s'accéléralant. Elle augmente de plus en plus ses besoins unitaires en eau, pour elle-même et pour toutes ses activités [27].

Les eaux souterraines sont, dans la plupart des cas, de meilleure qualité que les eaux de surface car elles sont moins directement exposées aux pollutions et constituent les ressources les plus précieuses dont on ne pourra pas se passer par leur qualité et la nature de leurs réserves [27].

La pollution des eaux superficielles est très perceptible, attire l'attention sur les dangers et les mesures à prendre pour la combattre.

II.2 Origines des pollutions :

Si on doit classer les polluants on considère séparément les pollutions biologiques, les pollutions chimiques et les pollutions

radioactives, car chacun de ces groupes requiert un traitement particulier [27].

Ainsi on peut les classer comme suite :

Origine	Sources potentielles de contamination des eaux souterraines			
	Municipal	Industriel	Agricole	Individuel
Sous la surface	Décharge Égouts	Canalisations Réservoirs de stockage souterrains	Stockage en souterrain Réservoirs Puits : mal construits ou abandonnés	Système septique Puits : mal construits ou abandonnés

Tableau II-1 : Les origines des pollutions [27]

II.3 Pénétration et les trajets de la pollution :

La pollution peut se faire par la surface des affleurements des aquifères, aussi bien dans une nappe captive que dans une nappe libre. Mais l'intensité de la pollution, le transport, la vitesse de propagation, la vitesse de destruction de cette pollution dépendent essentiellement de la nature de l'aquifère.

Dans les terrains à perméabilité d'interstices tels que les sables la pollution ne se transmet qu'à une très faible vitesse ; la grandeur de la surface des particules solides permet une rétention importante, surtout s'il y a des particules argileuses.

Dans les terrains à perméabilité de fissures, (terrains cristallins et cristallophylliens), la vitesse n'est pas très rapide ; la pollution le long de ces fissures est dirigée.

Dans les terrains karstiques, la pénétration est rapide souvent instantanée dans les diaclases ouvertes, dans les bétoures, les gouffres, les dépressions fermées. La vitesse de circulation est très grande et aucune filtration ne se produit [27].

Les facteurs influents sur les caractères de la pollution sont comme suit :

- La pollution peut entrer par la surface du terrain ; la nature de cette surface joue un rôle capital et peut entrer à une certaine profondeur sous le sol.
- La distance séparant la source de pollution de la surface de la nappe, car cette distance est à compter dans le cas d'épuration par filtration.
- La vitesse de propagation, celle-ci entrera en ligne de compte dans le calcul de la décroissance de la pollution à partir du point de contamination.
- L'intensité et la durée de la pollution.
- Le rapport de débits entre polluant et pollué.
- L'amortissement du polluant, c'est-à-dire la diminution du polluant à partir du lieu de pollution.
- Diminution du polluant par rétention dans le terrain, et diminution par destruction, physique, chimique ou biologique.
- L'extension du polluant dans les eaux souterraines [27].

II.4 Mesures nécessaires pour l'examen de la qualité des eaux :

Les mesures biologiques, chimiques et physiques à prendre sont extrêmement nombreuses. L'étude de la pollution des zones de contamination à la nappe comportent les mesures et évaluations concernant :

- La connaissance de la composition du polluant.
- Sa rétention dans la zone d'entrée.
- Sa modification par la surface du sol par exemple.
- L'étude des améliorations à apporter à la destruction de celle-ci à la surface du sol et dans le sol.
- L'étude du colmatage, et du décolmatage.
- Les modifications dans la zone d'infiltration, c'est-à-dire entre la zone d'entrée et la nappe.

- L'étude de la pollution dans la nappe.

Les mesures à faire sont extrêmes nombreuses :

- Les analyses chimiques, bactériologiques, biologiques, etc.
- Les facteurs de la température, le degré de sécheresse ou d'humidité des terrains, les pouvoirs de fixation et d'échanges, les modifications du milieu chimique, les modifications du milieu bactériologique, le potentiel d'oxydoréduction, etc [27].

II.5 Procédés de dépollution des eaux :

Pour résoudre le problème de pollution de l'eau et atteindre les normes soulignées par la réglementation, il est important de mettre en place des techniques et des procédés de traitement prometteurs et variés et qui sont généralement classés en trois types : physiques, chimiques et biologiques [28].

II.5.1 Procédés physiques :

Le charbon actif est le meilleur candidat pour le piégeage de nombreux composés en raison de sa grande surface spécifique Il est largement utilisé dans le traitement de l'air et dans la dépollution de l'eau, en particulier, pour traiter les polluants organiques et inorganiques. Des études ont aussi montré qu'il est possible de piéger des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome. Ce traitement présente deux principales limites : d'une part, les polluants ne sont pas dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement pour être régénéré, et d'autre part, le coût du charbon actif est relativement élevé [28].

II.5.2 Procédés chimiques :

Ces procédés peuvent être classés en plusieurs catégories (chloration, ozonation,...). D'autres procédés plus innovants font appel à la lumière (procédés d'oxydation avancée) [28].

II.5.3 Procédés biologiques :

Ces procédés sont particulièrement utilisés pour le traitement des eaux usées urbaines et sont basés sur l'utilisation de microorganismes pour la conversion des contaminants organiques en composés moins toxiques (minéralisation en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques dans des bioréacteurs spécifiques). Plusieurs travaux décrivent le traitement biologique des eaux contaminées par divers polluants chimiques comme les perchlorates, les bromates et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Ces procédés présentent des inconvénients comme l'apport d'énergie supplémentaire et le pompage de l'eau à traiter [28].

II.5.4 Procédés d'oxydation avancés :

Les Procédés d'Oxydation d'Avancée (POA) sont apparus ces dernières décennies comme étant des méthodes efficaces pour le traitement des polluants récalcitrants de diverses natures (tableau II-1).

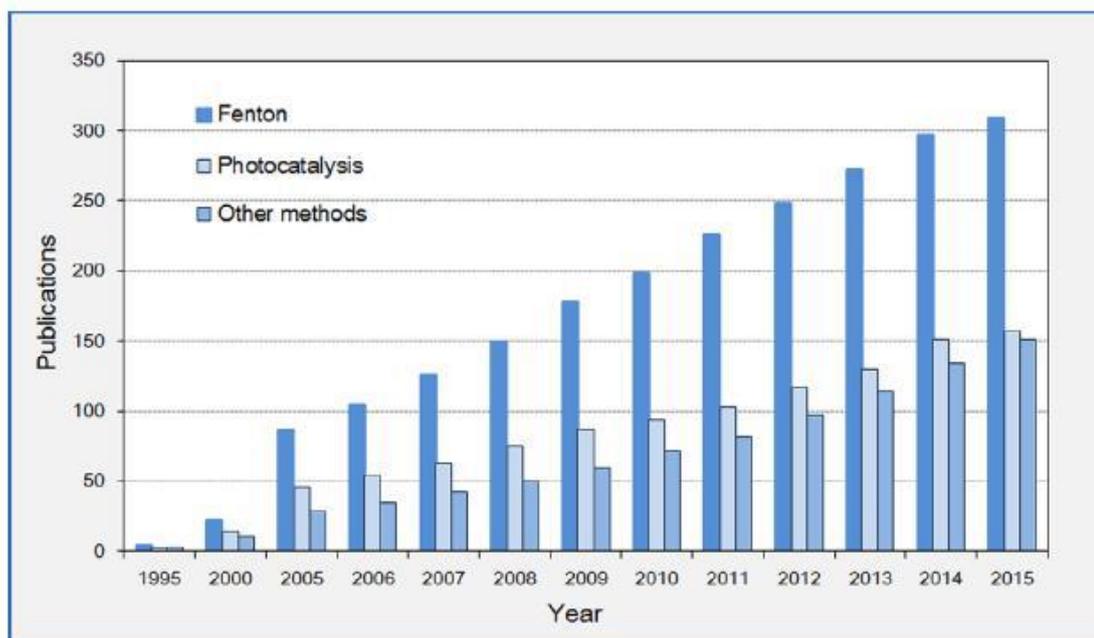


Figure II-1 : Publications scientifiques sur l'utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée selon l'étude de Web Of Science (Mai 2015) [32].

Les POA sont basés sur la production d'espèces oxydantes très réactives de l'oxygène tels que le radical hydroxyle (OH^\bullet) ou l'anion

superoxyde (O^{2-}). La formation de ces radicaux peut être induite par une activation de nature variée comme présenté dans le tableau suivant

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde
Sonolyse	d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Radiolyse	Photolyse à l'ozone (UV / O_3)
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	UV / H_2O_2 / O_3
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
	Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

Tableau II-2 : Différents types de procédés d'oxydation avancée [28].

Parmi Les Procédés d'Oxydation d'Avancée il y'a « **la photocatalyse** » qui a montré son utilité pour la dégradation d'un grand panel de composés tels que les insecticides, les composés azotés, les pesticides, les colorants,... De plus, la photocatalyse peut être utilisée pour désinfecter l'eau de microorganismes comme les bactéries, les protozoaires, les champignons et les virus [28].

II.5.5 Description et caractéristiques du radical

hydroxyl OH^\bullet :

Le radical hydroxyl OH^\bullet est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron célibataire sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyls sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et par conséquence, c'est un oxydant très peu sélectif, il attaque de nombreux composés organiques, inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V [Tableau II-3] caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Le radical OH^\bullet ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des

groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés [29].

Espèce oxydant	Formule chimique	E ⁰ (V)
Fluor	F	3.06
Radical hydroxyl	OH[•]	2.80
Oxygène atomique	O	2.42
Ozone	O ₃	2.07
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1.78
Radical hydroperxyle	HO ₂ [•]	1.70
Permanganate	MnO ₄ ⁻	1.68
Dioxyde de chlore	ClO ₂	1.57
Acide hypochloreux	HOCl	1.45
Chlore	Cl	1.36
Brome	Br	1.09
Iode	I	0.54

Tableau II-3 : Potentiel d'oxydation E⁰ (V) des espèces oxydantes [29].

Le radical hydroxyl OH[•] peut réagir avec les molécules organiques de trois manières différentes [29] :

- Abstraction d'hydrogène : OH[•] + RH → R[•] + H₂O
- Addition électrophile : OH[•] + R → ROH[•]
- Transfert d'électron : OH[•] + RX → OH⁻ + RX^{•+}

II.5.6 Différents types de procédés d'oxydation avancée :

II.5.6.1 Ozonation

Dans l'ozonation, le principal agent oxydant utilisé en traitement des eaux est l'ozone, qui est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché ou directement dans de l'oxygène industriel. Le pouvoir oxydant de l'ozone à température et pression ambiantes et sa faculté de casser les plus grosses molécules organiques, est un préalable indispensable à un bon traitement chimique. Elle permet donc de rendre biodégradables des molécules organiques en les coupant en petites parties ; elle oxyde les

micropolluants organiques (en particulier les pesticides) et son pouvoir oxydant lui permet de détruire les bactéries et les virus. Après le traitement par l'ozone, l'eau acquiert des qualités remarquables [30].

II.5.6.2 Sonolyse :

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence ($f > 20$ kHz) [29] conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux OH^\bullet , HO^\bullet , etc [30].



II.5.6.3 Réaction de Fenton :

La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur. En présence de Fe^{2+} , le peroxyde d'hydrogène se décompose en OH^\bullet et OH^- [29].



II.5.6.4 Photocatalyse hétérogène :

a. Définition :

La photocatalyse hétérogène est en plein essor ces dernières années et beaucoup de travaux sont publiés dans ce domaine. Au cours des 30 dernières années, une augmentation remarquable du nombre de publications décrivant la désinfection photocatalytique a été observée (Figure II-2). Ce procédé permet la production d'espèces réactifs d'oxygène (EROs) hautement réactives à température et pression ambiante (le radical hydroxyl OH^\bullet est le plus puissant) [32].

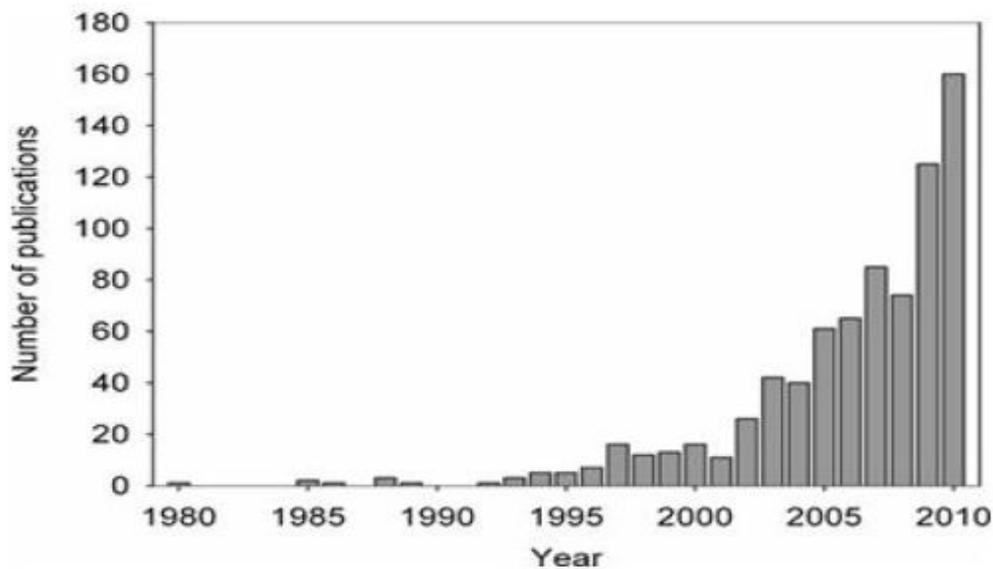


Figure II-2 : Nombre de publications sur la désinfection photocatalytique [28].

b. Principe :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation d'un semiconducteur par un rayonnement lumineux assurant la photo-dégradation d'un polluant par des réactions d'oxydation localisées à la surface du semi-conducteur. Le processus photocatalytique peut être résumé en cinq étapes indépendantes [32] :

- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.

- Adsorption du réactif.

- Réactions d'oxydation de la phase adsorbée.

- Désorption des produits.

- Transfert de ces produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide. L'absorption d'un photon par un semi-conducteur (par exemple le TiO_2 et le ZnO), après irradiation avec une source lumineuse dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction du semiconducteur, induit le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (noté e_{BC}^-), laissant un trou dans la bande de valence (noté h_{VB}^+)[32].

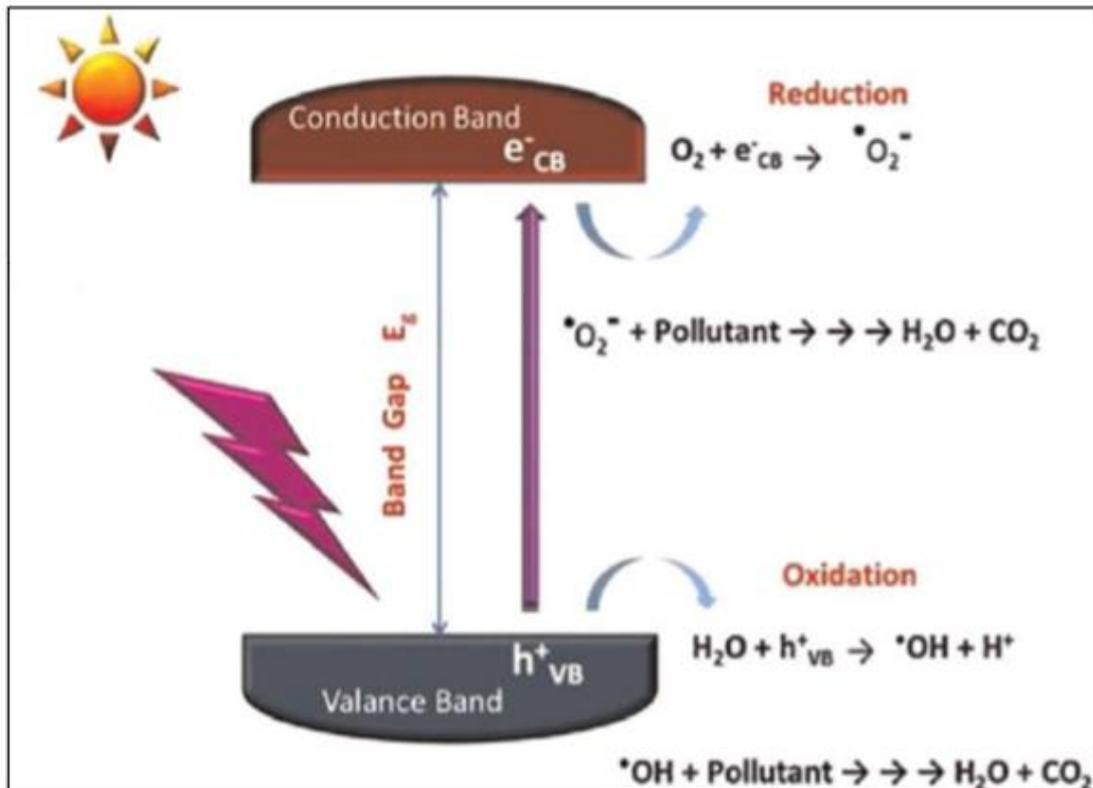


Figure II-3 : Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène [32].

II.5.7 Colorant bleu de méthylène :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol.g}^{-1}$ [31].

Les propriétés du bleu de méthylène :

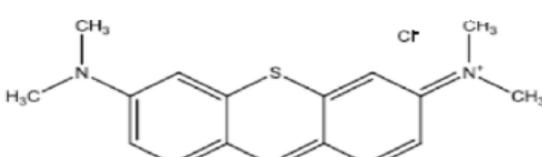
Nom	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	319.85
λ (nm)	664
Famille	Colorant cationique
pH	5.9
Point de fusion (°C)	180

Tableau II-4 : Caractéristiques du bleu de méthylène [30].

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par un semi-conducteur dans l'eau sous l'irradiation UV est donné par la figure II-4 [32]:

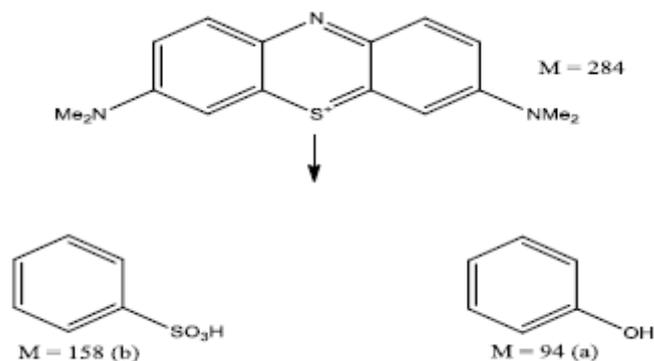


Figure II-4 : Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [32].

III. Pollution de l'air :

III.1 Introduction :

La pollution atmosphérique peut être définie par la présence des polluants (gazeux ou particules) dans l'atmosphère, pouvant provoquer des effets nocifs sur l'environnement et la santé. Les sources de cette pollution peuvent être soit naturelles (feu de forêt, éruption volcanique,...), soit anthropiques, c'est-à-dire liées à l'activité humaine. Dans ce dernier cas, la pollution est souvent le résultat direct des progrès industriels de ces derniers siècles, comme par exemple l'émission continue et parfois sans précaution des polluants associés aux processus de combustion (véhicules automobiles, installations industrielles, production d'énergie par combustion...). Depuis quelques dizaines d'années, des études ont montré un lien entre la dégradation de l'environnement et de la santé humaine, et la présence de ces polluants dans l'atmosphère. Ainsi, la pollution atmosphérique est considérée comme étant responsable d'environ 800 000 décès prématurés chaque année dans le monde [33]. Quelle que soit la zone géographique, la situation est déjà très inquiétante avec près de 8 à 15 décès prématurés imputés à la pollution atmosphérique par million d'habitants et par an, mais les prévisions à 20 ans sont très pessimistes

avec en particulier une augmentation d'un facteur 10 dans la zone Asie [33].

III.2 Polluants atmosphériques et leurs sources :

Les sources de polluants atmosphériques peuvent être divisées en 2 catégories : les sources anthropiques et les sources biogéniques. Par définition, une source anthropique est une source de pollution liée à l'activité humaine ; elle se subdivise en 3 catégories : secteur industriel, secteur résidentiel et transport. Les sources biogéniques sont les sources associées aux émissions d'origines naturelles liées à la biosphère. L'agriculture est également une source de pollution majeure avec en particulier les engrais azotés ou encore l'élevage des animaux à l'origine de pollution par le méthane, et par l'ammoniac.

Enfin, on intègre également dans les sources biogéniques les phénomènes naturels comme les nuages de cendres associées aux éruptions volcaniques [33].

III.3 Différentes méthodes de mesures spécifiques aux polluants :

Le tableau III-1 répertorie les principales méthodes de mesures utilisées par les analyseurs en précisant leurs atouts et leurs faiblesses.

Méthode utilisée	Gaz détecté	Temps de réponse	Avantage	Inconvénients
Chromatographie en phase gazeuse	COV	5 à 40min	Sensible, spécifique	Etalonnage nécessaire, peu portable, méthode destructive
Spectrométrie de masse	Tout composé sous forme gazeuse	Environ 1min	Sélective, sensible, quantification	Matériel lourd, interprétation de spectres
Absorption infrarouge	CO, CO ₂ , SO ₂ , HCl, HC	Environ 1min	Sélective, sensible	Interférence avec vapeur d'eau
Chimiluminescence	NO, NO ₂	Environ 1min	Très spécifique	Maintenance et étalonnage délicat, méthode destructive
Fluorescence	SO ₂	Environ 1min	Peu d'interférence	Spécifique SO ₂

Tableau III-1 : Récapitulatif des méthodes d'analyses de gaz [34].

III.4 Capteurs de gaz :

Les méthodes de mesure de la pollution atmosphérique déjà citées nécessitent des instruments de mesure très sophistiqués et complexes pour la détermination sélective de toutes les espèces gazeuses présentes dans une atmosphère polluée. Pour cela des recherches relativement récentes se sont intéressées à l'utilisation de capteurs de gaz basés sur des concepts physiques ou physico-chimiques offrant des méthodes de mesure plus simples et plus souples [34].

La figure III-1 montre que le nombre d'articles croît de façon constante depuis les années 2000 [34].

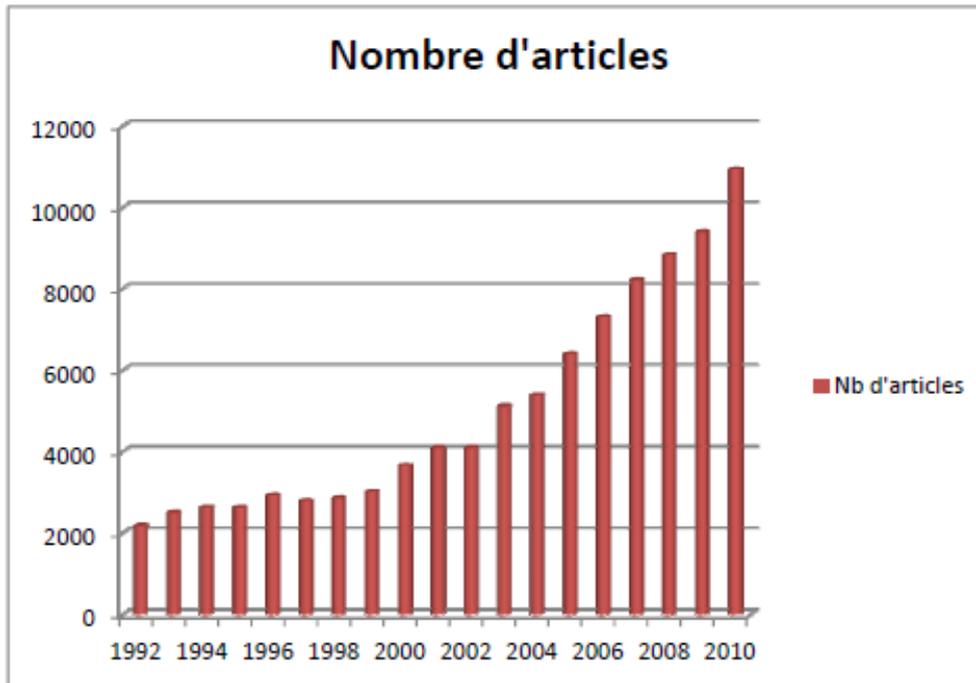


Figure III-1 : Nombre d'articles sur les capteurs de gaz [45].

III.4.1 Définition et Généralité sur les capteurs à gaz [33],[37] :

Par définition, un capteur est un composant dont le fonctionnement est basé sur un phénomène physique, chimique ou biologique permettant de transformer une grandeur physico-chimique en un signal généralement électrique. On peut citer en exemple les capteurs physiques de température, de vitesse, d'accélération, de pression. Un capteur de gaz transforme la concentration d'une espèce gazeuse dans un environnement gazeux en une variation de tension, de courant ou d'impédance électrique.

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille ... Pour cela, le capteur comporte au moins un transducteur permettant de convertir une grandeur physique en une autre. A partir de là, différents principes physiques peuvent être à la base du fonctionnement du capteur.

III.4.2 Principe de détection [38] :

Dans un premier temps, le matériau hôte du capteur va recevoir et réagir avec le gaz (Figure III-2 (a)). L'information résultante de l'interaction entre les deux sera ensuite détectée et analysée (Figure III-2(b)). La réception et l'analyse des informations seront finalement effectuées au moyen d'un appareil de mesure spécifique qui dépend du type de réactions mises en jeu (Figure III-2 (c)).

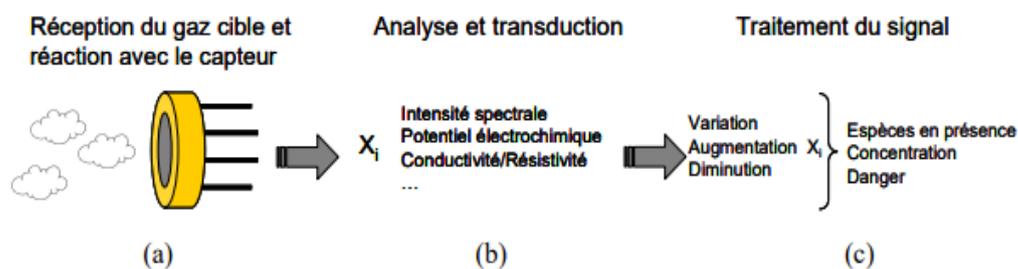


Figure III-2 : Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz [36].

III.4.3 Principaux paramètres d'un capteur de gaz [46], [37]:

- **La sensibilité** correspond à la variation de la grandeur mesurée, engendrée par une variation de la concentration X_i en gaz.
- **La sélectivité** d'un capteur est également un paramètre déterminant. Cette sélectivité va permettre de discriminer un gaz cible au sein d'un mélange de gaz.
- **La stabilité** est un paramètre utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps.
- **La Température de fonctionnement** : Le processus d'adsorption et de désorption des molécules de gaz à la surface du capteur dépend fortement de sa température de fonctionnement.
- **Le temps de réponse** est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz.

III.5 Différents types de capteurs à gaz :

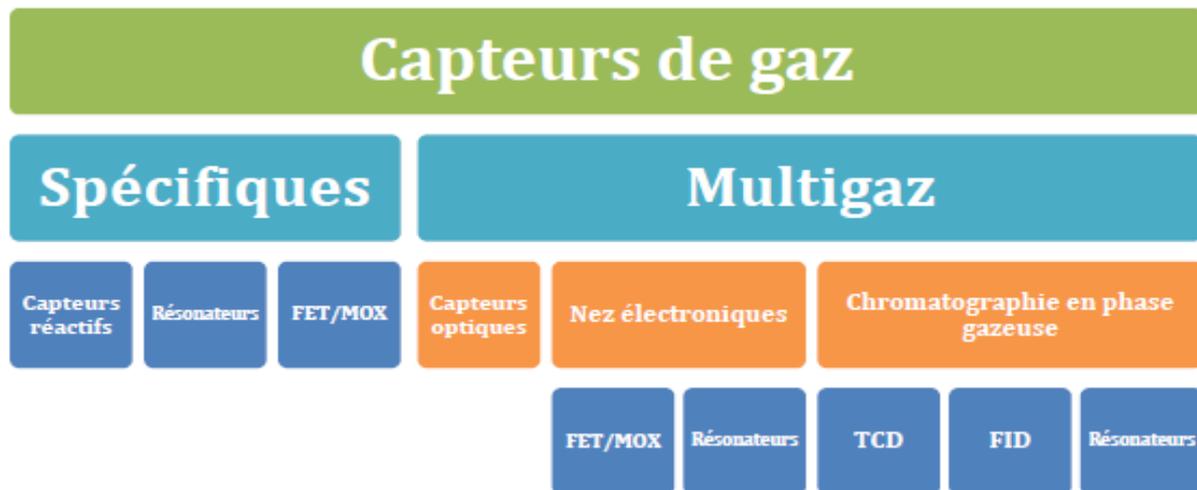


Figure III-3 : Arborescence des différentes familles de capteurs de gaz [38].

Il existe deux types de capteurs de gaz ; des capteurs spécifiques et des multigaz.

- Dans les capteurs spécifiques, trois familles principales peuvent être dénombrées :

Capteurs réactifs : Ce sont des capteurs qui mettent en jeu une réaction pour traduire la présence d'un composé chimique. On y retrouvera par exemple les capteurs de gaz inflammables (tels que le Pellistor qui représente, d'une certaine manière, la version moderne de la lampe de sûreté). Dans ce type de capteur, la combustion du gaz cible est favorisée par la présence d'une couche catalytique et par l'échauffement d'un fil conducteur, généralement en platine. Lorsqu'une réaction se produit, la chaleur générée provoque un échauffement du fil conducteur qui peut être mesuré par le biais des variations de résistance électrique [38].

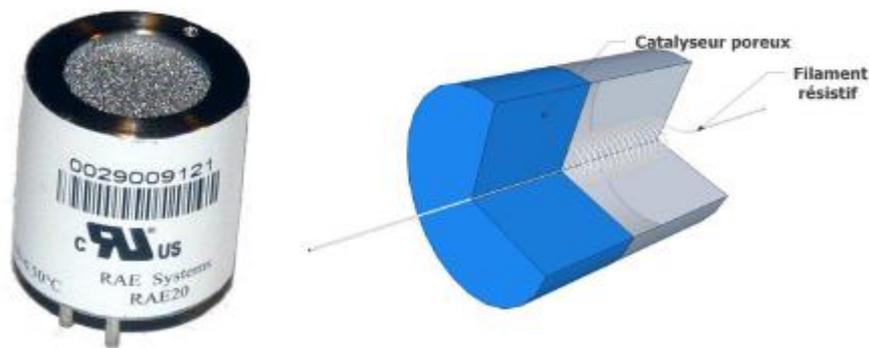


Figure III-4 : schéma d'un exemple de capteur réactifs (Pellistor) [38].

Capteurs à gaz FET : (Gas Sensitive Field Effect Transistors) :

Il s'agit d'un transistor de type MOSFET dont la grille est constituée d'une membrane sensible aux espèces à analyser. Lors de l'adsorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons il va se produire une modification du potentiel de surface, et par la suite de la concentration de porteurs au niveau du canal et donc de sa conductance [35].

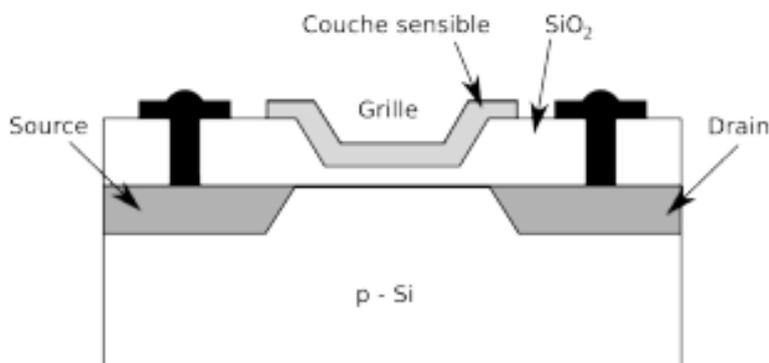


Figure III-5 : schéma d'un capteur à gaz FET [35].

Capteurs à gaz MOX : Ils se basent sur l'utilisation d'oxydes métalliques semiconducteurs tels que l'oxyde d'étain (TiO_2) ou de zinc (ZnO). Ils ciblent la mesure de gaz comme le monoxyde de carbone ou le dioxyde d'azote qui déclenchent une réaction d'oxydo-réduction avec les atomes d'oxygène de l'oxyde métallique. Cette réaction entraînant une diminution de la barrière énergétique que doivent franchir les électrons aux joints de grains, elle provoque une diminution de la résistance électrique de la couche semiconductrice [38].

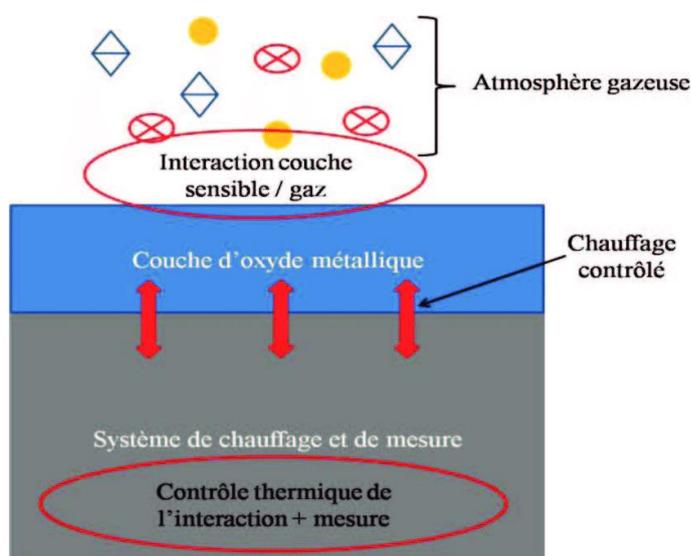


Figure III-6 : schéma d'un capteur MOX [39].

Il existe plusieurs types de capteurs à semi-conducteurs qui diffèrent entre eux par la nature du semi-conducteur et par les types de gaz à détecter. Nous présentons dans le tableau III-2 des exemples de différents types de matériaux et leur gaz cibles.

L'oxyde étudié	Gaz détectés
SnO_2	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
In_2O_3	Dioxyde d'azote
ZnO	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène,
TiO_2	Monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, Dioxygène
WO_3	Dioxyde d'azote, ammoniac
SnWO_4	Sulfure d'hydrogène, dihydrogène
$\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}$	Dihydrogène, monoxyde de carbone, oxyde de diazote

Tableau III-2 : Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz [44].

Capteurs résonateurs [38] : Le principe de fonctionnement se base sur la mesure de la fréquence de résonance caractéristique du système, cette fréquence étant dépendante de la constante élastique de l'objet et

de sa masse. Lorsqu'un gaz s'adsorbe à la surface de l'objet, la masse de ce dernier est modifiée entraînant ainsi une variation de la fréquence de résonance du système.

- Pour les capteurs multigaz on distingue également 3 types de capteurs :

Capteurs optiques [40] : Les capteurs optiques se répartissent en plusieurs catégories selon leur mode de fonctionnement d'une part (spectroscopie ou changement de propriétés optiques) et le type de dispositif qu'ils requièrent d'autre part. Ce type de capteur présente l'avantage de ne pas présenter de danger en atmosphère explosive.

Nez électronique [40] : Son nom est donné par analogie au nez biologique dont il adopte le principe de détection. Sa réalisation passe par l'utilisation des capteurs spécifiques FET/MOX ou résonateurs vu précédemment.

La chromatographie en phase gazeuse [40] : est un système pré-analytique de séparation des composants du mélange gazeux et elle peut être utilisée avec trois types de capteurs :

Les FID [40] : Flame Ionization Detector, ces détecteurs basent leur fonctionnement sur la mesure des ions générés lors de la combustion de l'échantillon gazeux dans une flamme d'hydrogène. Son utilisation s'avère particulièrement intéressante pour la détection des composés hydrocarbonés.

Les TCD [40] : Thermal Conductivity Detector est l'un des capteurs de gaz les plus utilisés dans les systèmes d'analyse basés sur l'association avec une colonne de chromatographie en phase gazeuse.

Il repose sur un constat : la conductivité thermique des gaz varie selon les espèces. Ainsi, si une puissance thermique est injectée dans un système baignant dans le gaz à analyser, le niveau des échanges thermiques entre le système et le gaz et donc sa température dépendent de la composition gazeuse du milieu. A condition de pouvoir contrôler la puissance thermique générée et de pouvoir mesurer la température du système, il est ainsi possible de remonter à la conductivité thermique

du mélange gazeux et par la suite à la concentration en gaz à analyser [40].

IV. Conclusion :

Nous avons examiné dans ce chapitre la pollution environnementale, à deux caractères qualité de l'eau et qualité de l'air. Nous avons présenté aussi, les origines de la pollution des eaux et de l'air. Les principes de dépollution de l'eau (la photocatalyse qui sera appliquée sur le bleu de méthylène dans le chapitre suivant) et le principe de fonctionnement d'un capteur à gaz et les différents types de capteurs à gaz ont été également exposés.



Chap. IV :

Résultats et discussion

I. Introduction

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique de la photodégradation du colorant bleu de méthylène, choisi comme modèle de polluant. L'irradiation du mélange réactionnel, en présence du photocatalyseur ZnO dans une solution aqueuse, a été réalisée à température ambiante sous la lumière visible et à l'aide d'une lampe UV. Les paramètres physico-chimiques étudiés et qui gouvernent la cinétique sont : le pH initial de la solution et la concentration du polluant.

I.1 Principe de la spectrométrie d'absorption :

La spectrométrie d'absorption moléculaire étudie les variations des transitions électroniques résultant d'une absorption photonique par des molécules absorbantes. Ce sont les transitions électroniques des électrons de liaisons (couche de valence) qui permettent de caractériser une molécule.

Principe :

Soit un faisceau parallèle de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité I_0 traversant une solution absorbante de concentration C . L'intensité du faisceau émergent est I .

Alors on définit la transmittance comme suit :

$$\mathbf{T} = \frac{\text{L'intensité de la lumière transmise}}{\text{L'intensité de la lumière incidente}} = \frac{I}{I_0}$$

L'absorbance est donnée par la formule suivante :

$$\mathbf{A} = -\log (\mathbf{T}) = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

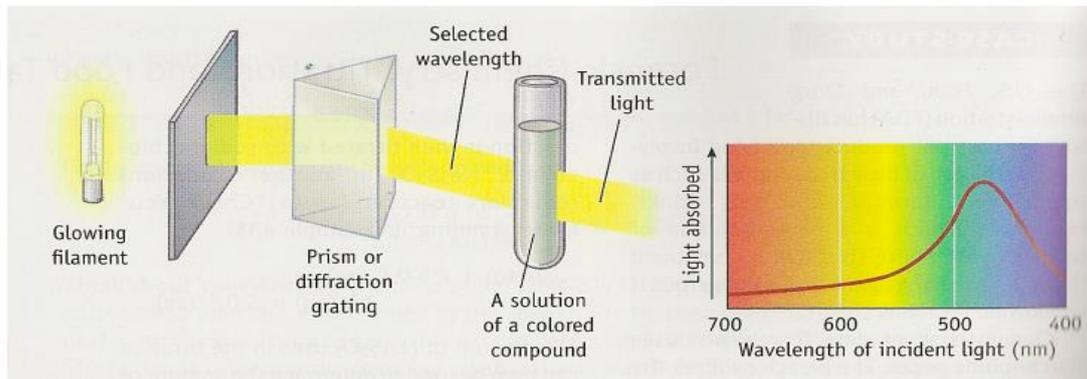


Figure I-1 : schéma du principe la spectrophotométrie.

Connaissant l'absorbance, la concentration de la molécule dosée est déterminée par la loi de Beer – Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

où

A: Absorbance de la solution à $\lambda = 664.44 \text{ nm}$.

ϵ : Absorptivité molaire du Bleu de Méthylène.

l: Longueur du trajet optique dans la solution à traiter.

C: Concentration molaire du bleu de Méthylène dans la solution.

Étant donné qu'on connaît l'absorbance A_0 et la concentration C_0 de la solution avant le lancement de la manipulation, soit à l'instant, $t = 0_{\text{min}}$

$$A_0 = \epsilon l C_0$$

Et comme ϵ et l sont des constantes, alors la fraction de concentration déduite de la fraction d'absorbance nous permet de suivre l'évolution de la dégradation du bleu de Méthylène dans le temps.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0}$$

Une substance colorée absorbe une partie de l'intensité lumineuse qui la traverse. La couleur d'un composé en spectrophotométrie d'absorption est le résultat de l'absorption d'une partie de la lumière visible provenant d'un faisceau de lumière blanche.

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique très présente dans les laboratoires et l'industrie, elle a bénéficié dans de nombreuses améliorations technologiques ces dernières années [1].

II. Dégradation du bleu de Méthylène par la photocatalyse Visible/ZnO

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du flux lumineux sur la dégradation du bleu de méthylène. Cette expérience est menée dans un milieu naturel pH variant entre 7-8,5. Différentes concentrations du ZnO ont été utilisées.

II.1 Matériels utilisés :

Le banc d'expérimentation utilisé dans notre première expérience est constitué de :

- ✚ **Agitateur magnétique** : pour agiter la solution à traiter.
- ✚ **Bécher** : Pour mettre la solution a traité sur l'agitateur.
- ✚ **pH-mètre** : Pour mesurer le pH des solutions.
- ✚ **Colorimètre de type GENWAY 6051** : pour mesurer l'absorbance des solutions.

Nous avons pris une concentration du bleu de méthylène égale à [BM]= 5mg/l.

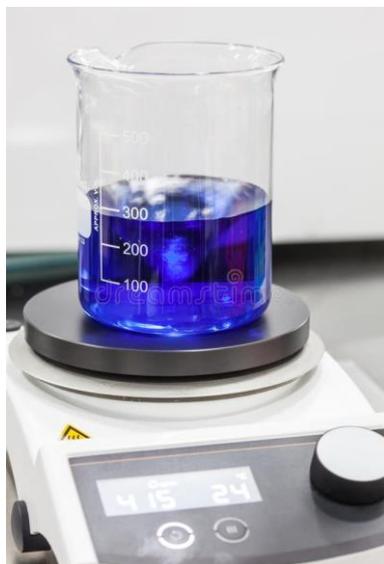


Figure II-1 : Agitation de la solution BM.

II.2 Analyse spectrophotométrique UV-Visible

Le colorimètre nous a permis de déterminer l'absorbance de trois solutions de bleu de méthylène avec différentes concentrations (1g/l, 0.5g/l, 0.25g/l).

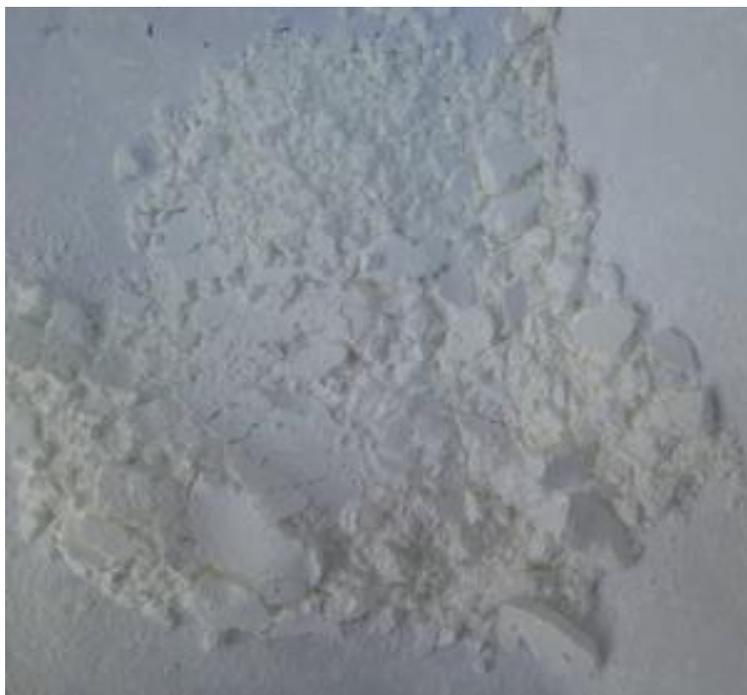


Figure II-2 : le ZnO utilisé dans cette étude.

Le bleu de méthylène s'est dégradé efficacement par photocatalyse sous lumière visible après une journée à l'obscurité et après 20min d'exposition directe au soleil. La dégradation la plus rapide correspond à la concentration $[ZnO]=0.5g/l$ (Figure II-3).

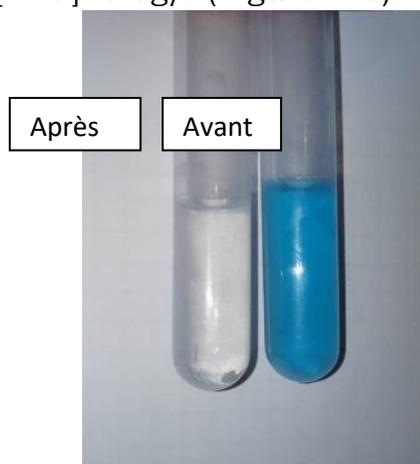


Figure II-3 : La solution bleu de méthylène avant et après dégradation par photocatalyse Visible/ZnO. $[ZnO]=0.5g/l$.

En effet, plusieurs études ont montré que la dégradation catalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique[32].

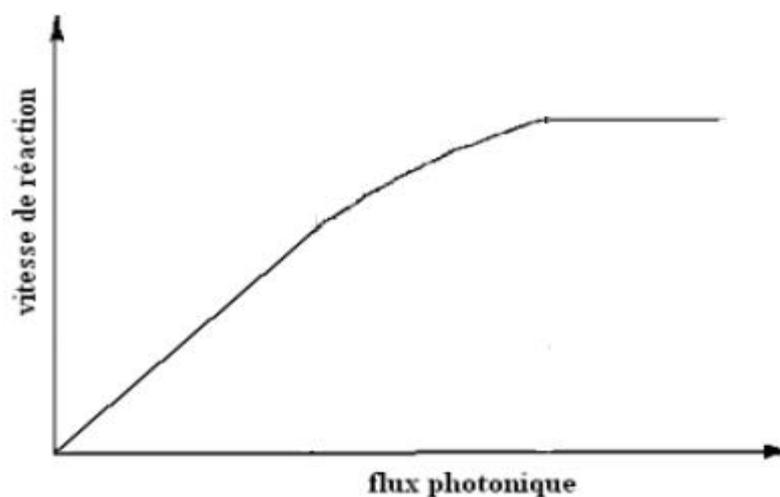


Figure II-4 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation catalytique

Nous avons mesuré également le pH des solutions avant et après la photocatalyse et avons remarqué une nette diminution du pH. Les résultats sont résumés dans le tableau II-1.

[ZnO] (g/l)	pH avant dégradation	pH après dégradation	A
1g/l	8.45	7.19	1.80
0.5g/l	7.72	7.15	1.68
0.25g/l	7.26	7.06	1.55

Tableau I-1 : Résultat de l'absorbance et du pH à différentes concentrations du ZnO.

La figure I-5 représente l'influence de la concentration du catalyseur (ZnO) et du pH sur l'absorbance.

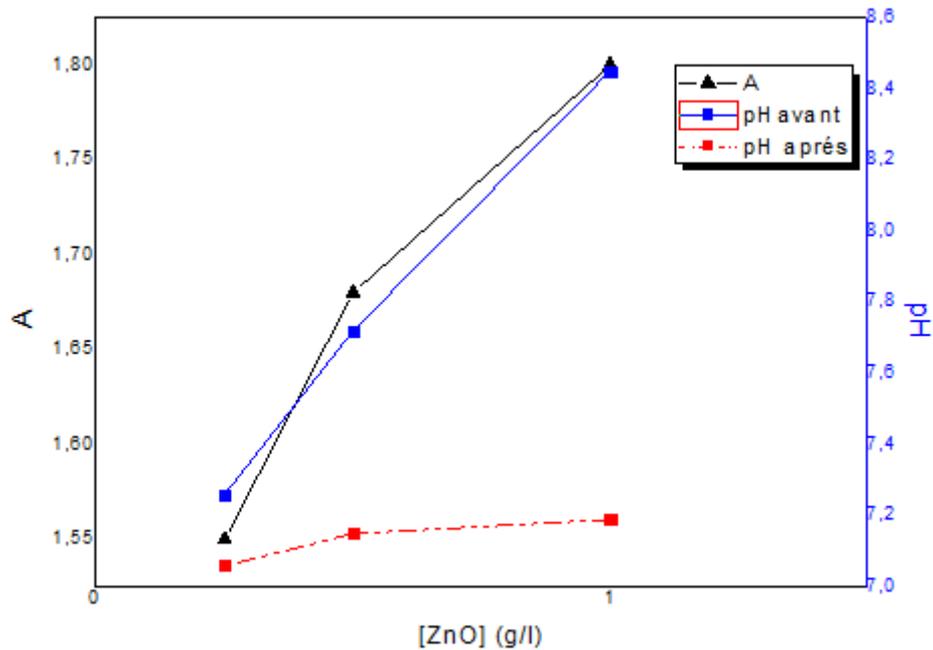


Figure II-5 : Effet de la concentration sur l'absorbance du ZnO et du pH.

On constate de la figure II-5 que le pH est proportionnel à la concentration du ZnO ; lorsque la concentration du ZnO augmente le pH augmente. Et après la dégradation du bleu de méthylène on remarque que la solution dérive vers la neutralité, c'est dû à d'autres composants organiques intermédiaires. D'autres mesures sont nécessaires afin de déterminer la nature de ces composants.

III. Dégradation du bleu de Méthylène par la photocatalyse UV/ZnO

Dans un deuxième temps, nous avons travaillé avec une excitation UV. Nous avons utilisé différentes concentrations du ZnO pour dégrader le bleu de méthylène. Afin d'étudier l'influence du pH dans la dégradation, on prend la bonne concentration du ZnO dans trois milieux (milieu naturel, milieu basique, et milieu acide).

La concentration du bleu de méthylène est de [BM]= 5mg/l.

Le volume de traitement est de 300ml.

L'émission du rayonnement UV est assurée par une lampe UV de longueur d'onde, $\lambda=254\text{nm}$.

Matériels utilisés :

Le banc d'expérimentation est constitué de :

- ✚ **Réacteur** : Représentant un volume de 300ml qui sert à contenir la solution à traiter. Il doit être recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe pour se protéger du rayonnement UV émis.
- ✚ **Tube de quartz Supracil**: Transparent aux rayons ultraviolets, il sert comme une enveloppe à la lampe UV. Il est immergé dans la solution à traiter.
- ✚ **Agitateur magnétique** : assurant l'agitation de la solution à traiter.
- ✚ **Spectrophotomètre** de type parkinmer UV/Vis spectrometer Lambda 25

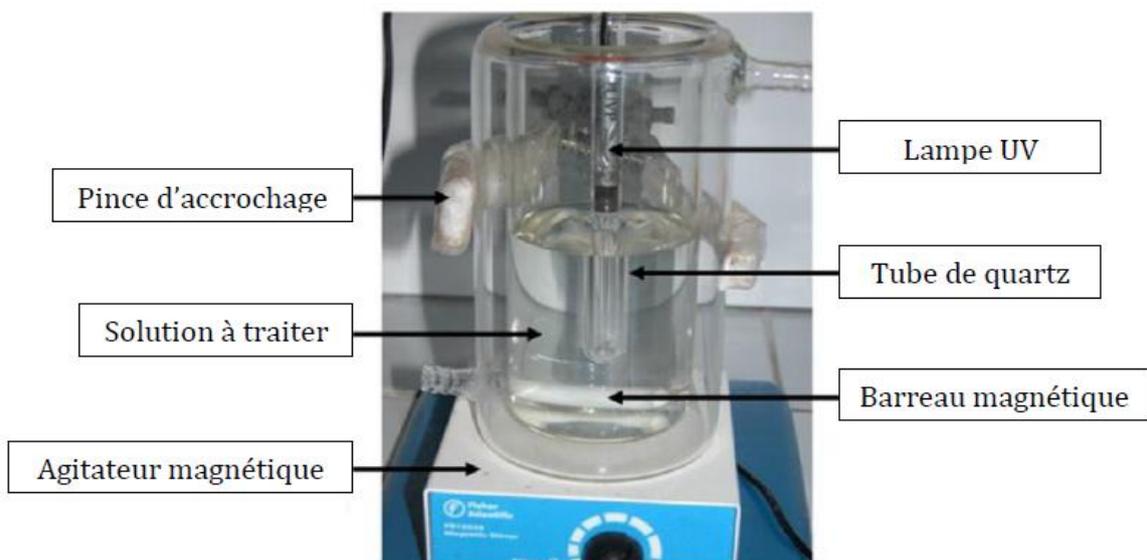


Figure III-1 : Réacteur de photocatalyse UV/ZnO.

III.1 Analyse spectrophotométrique UV-Visible

Pour déterminer la longueur d'onde d'absorption de la solution bleu de Méthylène traité, nous avons effectué une analyse UV-Visible par le spectromètre de type parkinmer UV/Vis spectrometer Lambda 25 (figure III-2).



Figure III-2 : Spectromètre de type parkinmer UV/ Vis spectrometer
Lambda 25 du Laboratoire de Chimie de l'Environnement

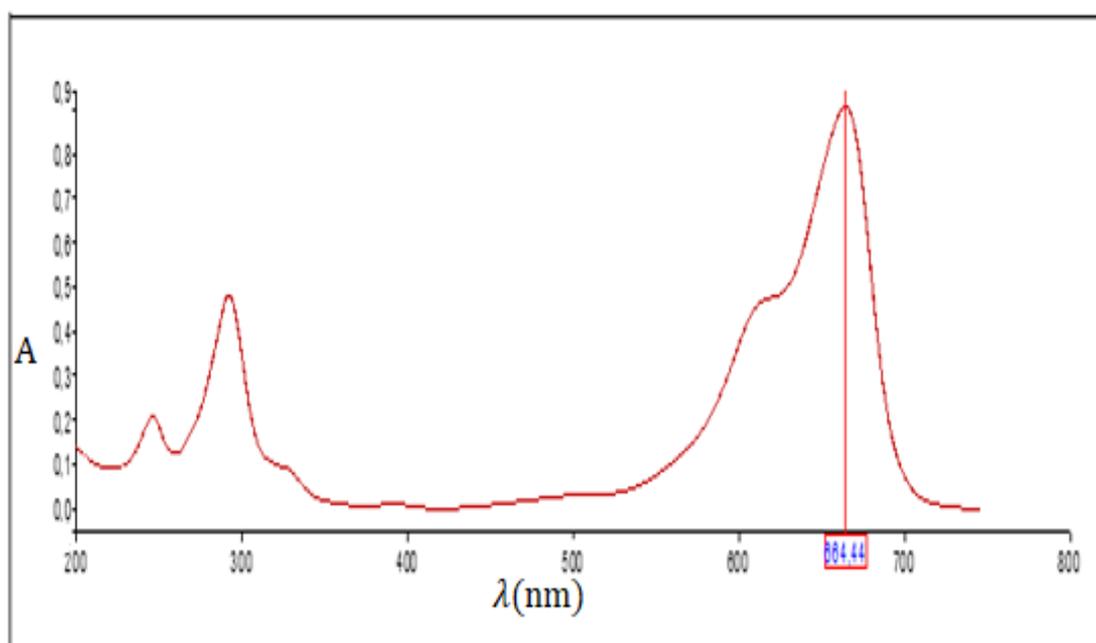


Figure III-3 : Spectre d'absorbance du bleu de Méthylène.

Le spectre d'absorbance indique une absorption maximale de l'ordre de 88% à la longueur d'onde, $\lambda=664.44\text{nm}$.

III.2 Photocatalyse UV/ZnO

- **Préparation de la Solution BM :**

Matériels utilisés :

- Une balance,
- Une fiole 1L,
- Un agitateur,
- pH- mètre.

Tout d'abord, nous avons préparé le bleu de méthylène de concentration de 5mg/l

1. Première expérience : milieu naturel pH= 8.5

Les concentrations de 1g/l, de 0.5g/l et de 0.25g/l de ZnO sont ajoutés à chaque fois à la solution de Bleu de méthylène préparée précédemment.

Les résultats d'absorbance des différents échantillons avec les différentes concentrations de ZnO et à différents instants sont indiqués dans le tableau III-1 :

Absorbance			
t (min)	[ZnO]= 1g/l	[ZnO]= 0.5g/l	[ZnO]= 0.25g/l
0	0.907	0.627	0.471
5	0.506	0.019	0.135
10	0.270	0	0.004
15	0.068	0	0
20	0.028	0	0
30	0.020	0	0

Tableau III-1 : Absorbance de la solution bleu de Méthylène en fonction de la concentration du ZnO.

La figure III-4 présente l'effet de la concentration du ZnO sur la dégradation du bleu de Méthylène.

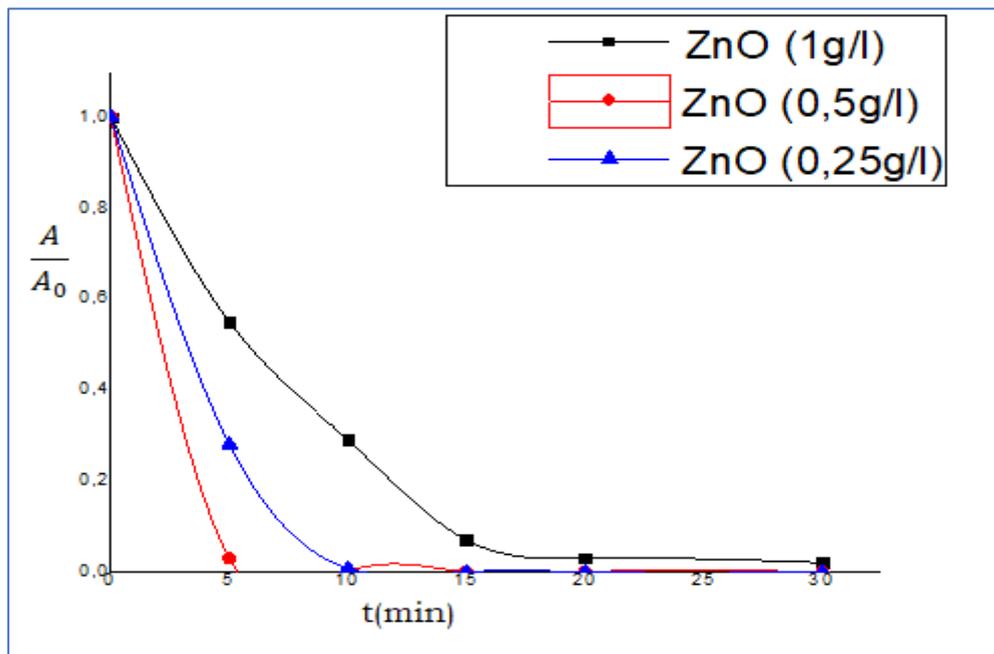


Figure III-4 : Effet de concentration du ZnO sur la dégradation de bleu de Méthylène.

Nous constatons à travers la figure III-4, que la photocatalyse UV/ZnO dégrade efficacement le bleu de Méthylène. Le rendement de la photocatalyse avec les différentes concentrations du ZnO d'une durée de 30 minutes est présenté dans le tableau III-2.

[ZnO] (g/L)	Rendement (%)
1	97.8
0.5	100
0.25	100

Tableau III-2 : Rendement de la photocatalyse UV/ZnO.

Le meilleur rendement correspond aux concentrations 0.5g/l et 0.25g/l avec 100%. Le processus de dégradation est accéléré avec une concentration [ZnO] (0.5g/L), il atteint un rendement de 100% après une photocatalyse de 10 minutes.

La figure III-5 (photo) illustre la dégradation de la solution bleu de Méthylène en fonction du temps.



Figure III-5 : Dégradation du bleu de Méthylène en fonction du temp en présence du ZnO.

III.3 Influence du pH sur la dégradation :

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

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, pour une concentration initiale en colorant de 5mg/l et une concentration du catalyseur 0.5g/l. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1N) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

- Milieu acide pH=3
- Milieu naturel pH=8.5
- Milieu basique pH= 10

Les résultats d'absorbances des différents milieux avec une concentrations de ZnO égale à 0.5g/l et à différents instants sont indiqués dans le tableau III-3 :

Absorbance			
Temps	Milieu acide pH=3	Milieu naturel pH=8.5	Milieu basique pH=10
0	0.627	0.627	0.511
5	0.193	0.019	0.005
10	0.084	0	0
15	0.045	0	0
20	0.038	0	0
30	0.038	0	0

Tableau III-3 : Absorbance de la solution bleu de Méthylène dans un milieu acide et un milieu basique et milieu naturel.

La figure III-6 représente l'effet du pH sur la dégradation du bleu de Méthylène.

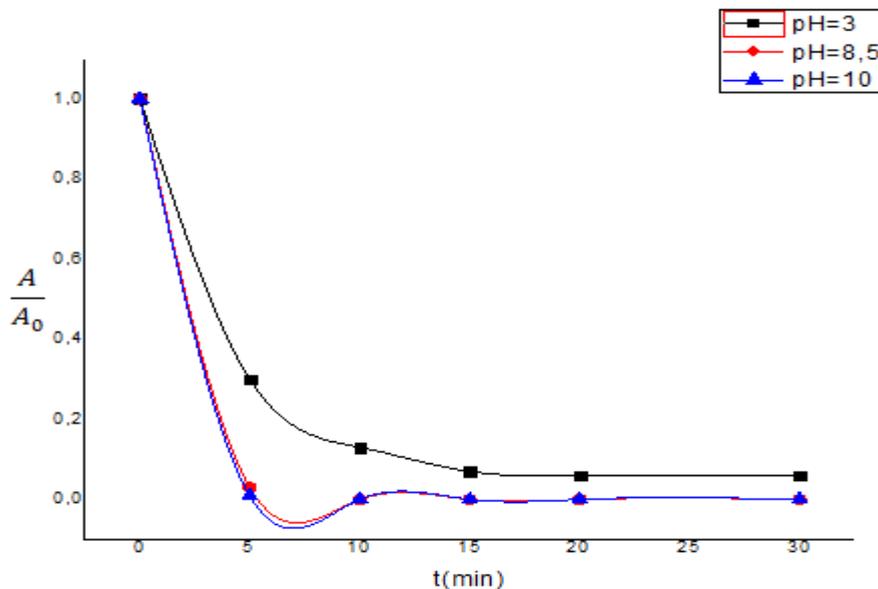


Figure III-6 : Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène.

De cette figure, on constate que le taux de dégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du pH. La meilleure dégradation (99% en 10min) a été obtenue avec un pH de 10.

Comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface de photocatalyseur est moins importante en milieu acide à cause des forces de répulsion entre la surface de catalyseur et le colorant.

Le tableau III-4 représente les rendements de dégradation du bleu de méthylène dans les 2 milieux basique et acide pour une durée de 10min.

[ZnO]=0.5g/l		
Milieu acide pH=3	Milieu naturel pH=8.5	Milieu basique pH=10
69.2%	96.9%	99%

Tableau III-4 : Rendement de la photocatalyse UV/ZnO dans le milieu acide et le milieu basique.

Conclusion :

L'élimination du colorant bleu de méthylène en phase aqueuse par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène a bien été réalisée sous lumière visible et par la lumière ultraviolette. Nous avons constaté que la dégradation photocatalytique du colorant est corrélée à son adsorption sur le catalyseur (ZnO) et le meilleur rendement de dégradation est obtenu en présence d'une concentration de 0.5g/l du ZnO sous lumière visible (une journée à l'obscurité et 20min sous irradiation solaire). Par contre, en présence d'une lampe UV le rendement est de 100% en 10min pour une concentration de 0.5g/l du ZnO. Nous avons remarqué également que la vitesse de la dégradation dépend du flux lumineux, lorsque le flux lumineux augmente la vitesse de la dégradation augmente aussi. Et enfin, le pH influe sur la dégradation du bleu de méthylène. Le pH basique donne un meilleur rendement (99% en 10min).

IV. Capteur à gaz à base d'oxyde de zinc (ZnO)

La pollution atmosphérique et ses répercussions sur l'écosystème et les hommes est un problème majeur de notre temps. Les capteurs à base de matériaux semi-conducteurs sont des grands alliés dans la détection d'un seuil de nocivité. Ces détecteurs sont basés sur la variation de conductance de la surface en fonction de la concentration et de la quantité de gaz adsorbé.

IV.1 Structure d'un capteur à base d'oxyde

Du fait que les capteurs à base d'oxyde fonctionnent à température élevée (typiquement entre 300°C et 500°C), ils nécessitent une structure comportant une couche sensible (dans notre cas l'oxyde de zinc) associée à un élément de chauffage formé par une couche mince[43].

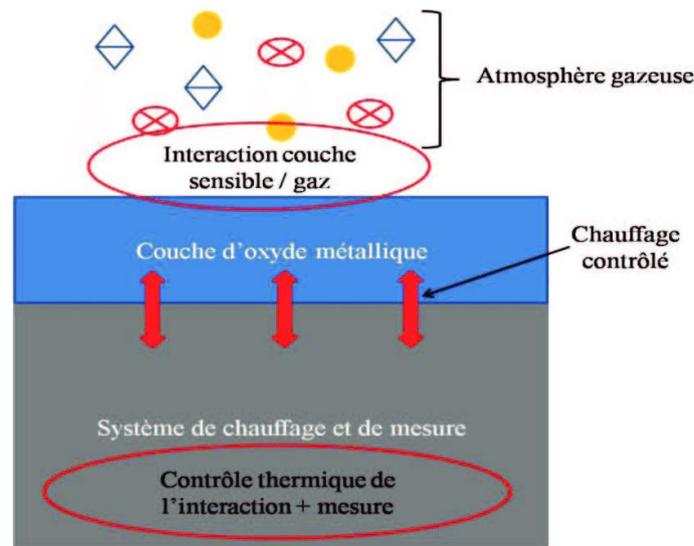


Figure IV-1 : schéma représentatif de la structure d'un capteur à gaz à base d'oxyde[41].

La technique de caractérisation des capteurs de gaz en mesurant la résistance n'est pas nouvelle. Nous proposons un banc expérimental pour automatiser la mesure.

Le banc contient :

- Un porte échantillon avec le système des points de contact en tungstène.
- Un élément chauffant (température maximale 400 °C).
- Un régulateur de température avec un PID.

- Une cage de type Faraday pour éviter les perturbations externes.

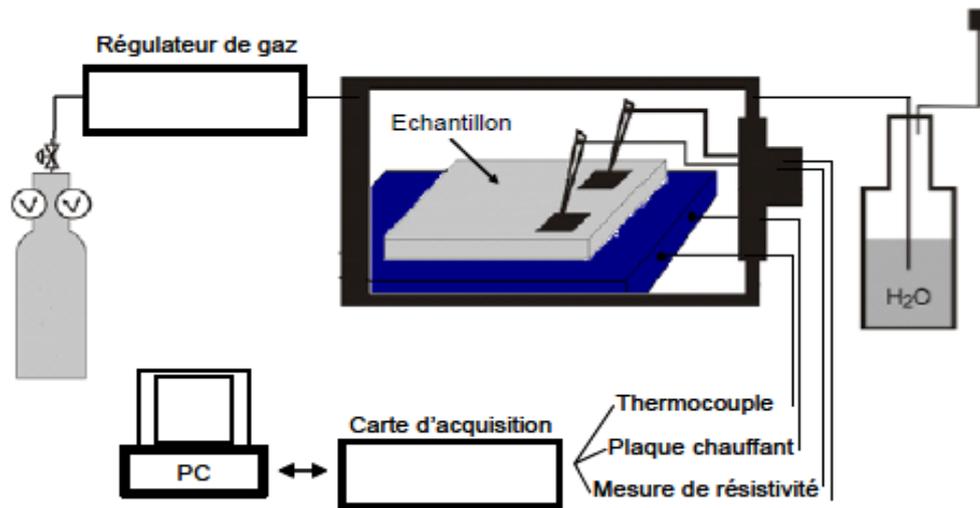


Figure IV-2 : Schéma du banc de mesure en résistance[44].

Le temps de réponse nécessaire pour détecter le gaz est quelques secondes.

Si le gaz a un caractère réducteur (donneur d'électrons), on a une augmentation du nombre d'électrons dans un semi-conducteur de type n et donc augmentation de la conductivité. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p on a une diminution de la conductivité par suite de la compensation partielle entre les électrons apportés et les porteurs positifs présents dans la couche.

Si le gaz est oxydant (accepteur d'électrons), il provoque de manière inverse une augmentation de la conductivité du semi-conducteur de type p et une diminution de la conductivité pour le semi-conducteur de type n[45].

IV.2 Interaction gaz – solide

Les interactions gaz- solide peuvent être classées en quatre catégories [44].

- **Les chocs** entre les molécules gazeuses et le solide.
- **L'adsorption** : il y a fixation d'une fraction de la phase gazeuse sur la surface du solide.

- **La réaction** : adsorption du gaz dans le solide suivi d'une réaction qui crée un nouveau matériau.
- **La désorption** : l'adsorption des molécules gazeuses est suivie de la création d'une espèce gazeuse.

V. Conclusion :

Dans cette étude nous nous sommes focalisés sur la dégradation du bleu de méthylène dans l'eau par photocatalyse, en examinant l'effet du pH et du flux lumineux. Nous avons constaté que la dégradation photocatalytique du colorant est corrélée à son adsorption sur le catalyseur (ZnO). Le meilleur rendement de dégradation est obtenu en présence d'une concentration de 0.5g/l du ZnO sous lumière visible (une journée à l'obscurité et 20min sous irradiation solaire). Par contre, en présence d'une lampe UV le rendement est de 100% en 10min pour une concentration de 0.5g/l du ZnO.

Quant au contrôle de la qualité de l'air, nous avons présenté le principe de fonctionnement d'un capteur de gaz à base d'oxyde de Zinc ainsi que le protocole expérimental envisagé dans un futur proche.

***Conclusion générale &
Perspectives***

Le ZnO est un matériau largement produit et utilisé dans diverses industries. Il est employé dans la vulcanisation du caoutchouc, les peintures, l'alimentation du bétail, la pharmacutique (propriétés antibactériennes, crèmes bébés et produits cosmétiques), Aussi en électronique comme les diodes, filtres acoustiques de surface dans le photovoltaïque, il est utilisé aussi comme un photocatalyseur.

Dans notre travail, deux aspects essentiels ont été étudiés. D'une part l'étude de l'élimination d'un colorant en phase aqueuse par photocatalyse Visible/ZnO et UV/ZnO. D'autre part l'étude des capteurs à gaz à base d'oxydes.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les considérations suivantes :

- ✓ La dégradation photocatalytique d'un colorant est corrélée à son adsorption sur le catalyseur ;
- ✓ Le meilleur rendement de dégradation est obtenu en présence d'une concentration de 0.5g/l du ZnO sous lumière visible (une journée à l'obscurité et 20min sous irradiation solaire)
- ✓ Dans la présence d'une lampe UV le rendement est de 100% en 10min pour une concentration de 0.5g/l du ZnO.
- ✓ La vitesse de la dégradation dépend du flux lumineux, lorsque le flux lumineux augmente la vitesse de la dégradation augmente aussi.
- ✓ Le pH influe sur la dégradation du bleu de méthylène. Le pH basique donne un meilleur rendement (99% en 10min).

Perspectives

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes. Nous prévoyons ;

- ✓ L'étude d'autres polluants.
- ✓ L'étude d'autres facteurs influant sur la photocatalyse tels que la surface du catalyseur, la température.
- ✓ La réalisation d'un capteur à base du ZnO pour la détection de polluants dans l'eau et dans l'air sera notre futur défi.

Etude des matériaux détecteurs à base d'oxyde dans les application environnementale (qualité de l'air, qualité de l'eau)

Résumé:

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'eau et de l'air. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'eau et l'air conduit à la conception de détecteurs de polluants. Dans cette optique, nous contribuons dans l'étude sur la décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par le ZnO. Le comportement photochimique de cette molécule dépend fortement des conditions et de la nature du milieu réactionnel, à savoir le pH de la solution à dégrader. Nous avons appliqué la photocatalyse du polluant sous lumière visible et sous lumière UV. Les résultats montrent que la dégradation du bleu de Méthylène est à 100% après une journée et 20min de photocatalyse Visible/ZnO, et de 10 minute de photocatalyse UV/ZnO.

Introduction :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation du colorant bleu de méthylène choisi comme modèle de polluant l'irradiation du mélange réactionnel, en présence du photocatalyseur ZnO dans une solution aqueuse a été réalisée à température ambiante sous la lumière visible et à l'aide d'une lampe UV. Les paramètres physico-chimiques étudiés et qui gouvernent la cinétique sont : le pH initial de la solution et la concentration du polluant.

La photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux assurant la photodégradation d'un polluant par des réactions d'oxydation locale.

Le capteur de gaz :

Du fait que les capteurs à base d'oxyde fonctionnent à température élevée, ils nécessitent une structure comportant une couche sensible (ZnO) associée à un élément de chauffage à un élément de chauffage formé par couche mince.

Conclusion & Perspectives

- La dégradation photocatalytique d'un colorant est corrélée à son adsorption sur le catalyseur
- Le meilleur rendement de dégradation est obtenu en présence d'une concentration de 0.5g/l du ZnO sous lumière visible (une journée à l'obscurité et 20min sous irradiation solaire),
- Dans la présence d'une lampe UV le rendement est de 100% en 10min pour une concentration de 0.5g/l du ZnO.
- La vitesse de la dégradation dépend du flux lumineux, lorsque le flux lumineux augmente la vitesse de la dégradation augmente aussi.
- Le pH influe sur la dégradation du bleu de méthylène. Le pH basique donne un meilleur rendement (99% en 10min).

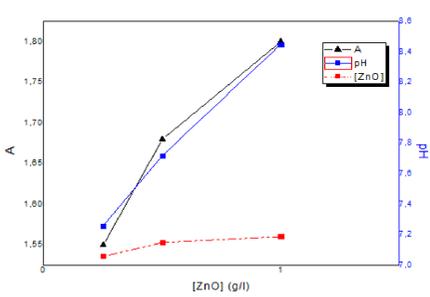
Perspectives

- ❖ Etude d'autres polluants.
- ❖ Etude d'autres facteurs influant sur la photocatalyse tels que la surface du catalyseur, la température.
- ❖ Réalisation d'un capteur à base du ZnO pour la détection de polluants dans l'eau et dans l'air sera notre futur défi.

Résultats et discussions:

Dégradation du bleu de Méthylène par la photocatalyse Visible/ZnO

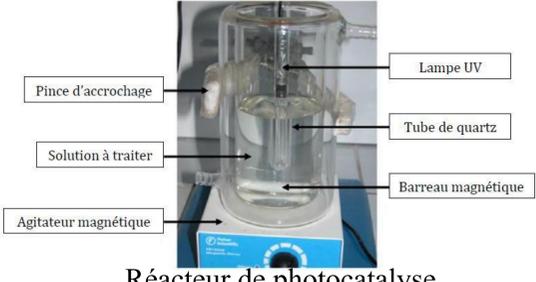
[ZnO] (g/l)	pH avant dégradation	pH après dégradation	A
1g/l	8.45	7.19	1.80
0.5g/l	7.72	7.15	1.68
0.25g/l	7.26	7.06	1.55



Résultat de l'absorbance et du pH à différentes concentrations du ZnO.

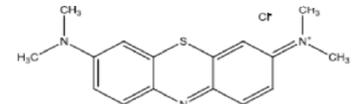
Effet de la concentration sur l'absorbance du ZnO et du pH.

Dégradation du bleu de Méthylène par la photocatalyse UV/ZnO

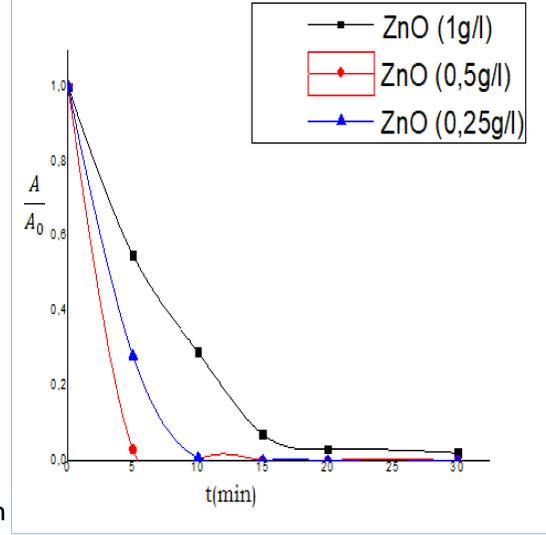


Réacteur de photocatalyse

Le bleu de méthylène : est un colorant cationique, sa formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3SCL$.



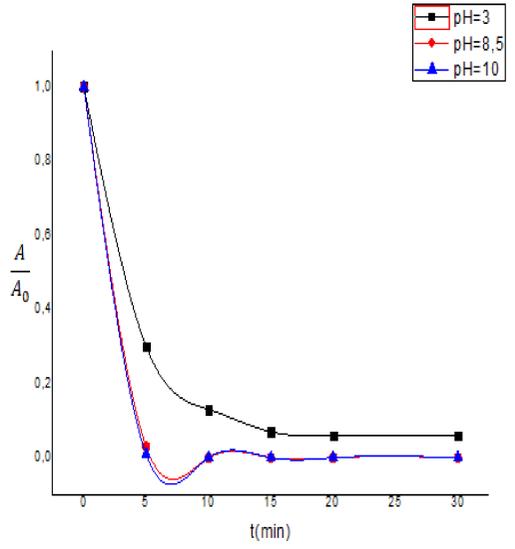
t (min)	[ZnO]= 1g/l	[ZnO]= 0.5g/l	[ZnO]= 0.25g/l
0	0.907	0.627	0.471
5	0.506	0.019	0.135
10	0.270	0	0.004
15	0.068	0	0
20	0.028	0	0
30	0.020	0	0



Absorbance de la solution bleu de Méthylène en fonction de la concentration du ZnO.

Effet de concentration du ZnO sur la dégradation de bleu de Méthylène.

Temps	Milieu acide pH=3	Milieu naturel pH=8.5	Milieu basique pH=10
0	0.627	0.627	0.511
5	0.193	0.019	0.005
10	0.084	0	0
15	0.045	0	0
20	0.038	0	0
30	0.038	0	0



Absorbance de la solution bleu de Méthylène dans un milieu acide et un milieu basique et milieu naturel

Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] G. Carre, «Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants,» *Thèse , Université de Strasbourg*, 2013.
- [2] J. C. F. Frank J. Kelly, «Air pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk,» *Environ Geochem Health*, 2015.
- [3] S. Kirchner, «L'épuration de l'air intérieur par les procédés photocatalytiques : efficacité et innocuité,» Edition *Paris* , 2012.
- [4] A. Taabouche, «Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique,» *Thèse , Université de Constantine* , 2015.
- [5] F. Bensmain, «Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau,» *Mémoire , Université de Tlemcen*, 2015.
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc.
- [7] A. Perret, «L'oxyde de zinc sensibilisateur photochimique,» *Thèse, Ecole polytechnique fédérale de Zurich*, 1925.
- [8] C. G. Maier, «The heat of formation of zinc oxide,» *American chemical society*, 1930.
- [9] B. Y. C. W. Bunn, «The lattice-dimensions of zinc oxide,» *IOP Science*, 1935.
- [10] E. Mollow, «A comprehensive review of ZnO materials and devices,» *Applied Physics*, 2005.
- [11] J. M. G. a. A. H. W. R. B. Heller, «Precision determination of the lattice constants of zinc oxide,» *Applied Physics*, 1950.
- [12] E. A. S. W. J. Moore, «Diffusion of zinc in crystalline zinc oxide,» *Chemical Physics*, 2004.
- [13] U. E. G. T. H. a. D. G. E. Mollow, «Electronic processes in zinc oxide,» *Solid State Physics*, 1959.
- [14] H. M. a. Ü. Özgür, Book : Zinc Oxide - Fundamentals, Materials and Device Technology, 2009.
- [15] D. W. Bahnemann, «Mechanisms of organic transformation on semiconductor particles,» *Photochemical conversion and storage of solar energy* , 1991.
- [16] D. C. L. a. B. Claflin, «P-type doping and devices based on ZnO,» *Solid State Physics*, 2004.
- [17] S. Guillemin, «Mecanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée,» *Thèse, Université de Lyon* , 2014.

- [18] L. Yang, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu,» *Thèse, Université Du Littoral Côte D'opale*, 2012.
- [19] A. Bedia, «synthese et caracterisation des nanostructures d'oxyde de zinc (zno) pour des dispositifs a applications biomédicales,» *Thèse, Université de Tlemcen*, 2015.
- [20] R. Bensaha, «Élaboration de couches minces à base d'oxydes pour la dépollution de l'eau,» *Master en Physique, Université de Tlemcen*, 2016.
- [21] S. Chelouche, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS,» *Magister, Université de Sétif*, 2012.
- [22] A. Moustaghfir, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", *Thèse, Université Clermont-Ferrand II*, 2004.
- [23] F. O. Hassani, «Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinelle-Cuo A Propriétés Semiconductrices Capteurs De Gaz,» *Thèse, Université de Toulouse III*, 2009.
- [24] A. Douayar, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme),» *Thèse, Université de Rabat*, 2013.
- [25] Y. Bouachiba, «Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales,» *Thèse, Université Constantine 1*, 2014.
- [26] G. Wassim, «Cours De Pollution & Nuisances,» *Université de Gabes, année universitaire 2016-2017*.
- [27] H. J. Schoeller, «Groundwater Pollution,» *Proceedings of the Moscow Symposium*, 1971.
- [28] F. Achouri, «Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire,» *Génie des procédés. Université de Lorraine*, 2016.
- [29] S. Helali, «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),» *Université Claude Bernard - Lyon*, 2012.
- [30] O. Beniken, I. Benberkane, «Elimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par deux procédés : Adsorption et Photocatalyse,» *Mémoire de Master Université de Bejaia*, 2015.
- [31] A. M. B. H. M. B. M. & Y. A. Karim, «Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi,» *Revue des sciences de l'eau*, 2010.

- [32] F. Z. Saidi, «Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée,» *MAGISTER, Université de Tlemcen*, 2013.
- [33] Z. A. Barakeh, «Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs – méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution.,» *Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne*, 2012.
- [34] P. Menini, «Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil,» *Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Toulouse III*, 2011.
- [36] B. K. M. W. A. A. H. a. J. G. B. C. F. Klingshirn, «Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications,», *Handbook*, edition springer, 2010.
- [37] K. Ngo, «Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz,», *Université Aix-Marseille III*, 2006.
- [38] J. Ruellan, «Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur de conductivité thermique à base de nanofils de silicium,» *Thèse, Université Grenoble Alpes*, 2015.
- [39] https://www.researchgate.net/figure/Constitution-du-capteur-de-gaz-MOX_fig3_45636412.
- [40] T. Mazingue, «Conception et élaboration d'un capteur optique a ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques,» *Thèse, Université Marseille IIII*, 2005.
- [41] P. B. Di Benedetto, «Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible,» *Techniques de l'ingenieur*, 2007.
- [42] M. Bendimerad, «Réalisation d'un capteur de gaz MOX,» *Université d'Oran*, 2009.
- [43] O. B. Z. M. T. M. V. H. L. T. T. D. Minh-Tri Ta, «Réalisation et automatistion d'un banc de mesure de résistance pour capteurs de gaz, sous le logiciel LabVIEW»cours, Université d'Orléan, 2010.
- [44] B. K. Benmokhtar, «Adsorption du gaz par les oxydes métalliques application oxyde de zinc et oxyde d'étain,» *Mémoire, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran*, 2013.
- [45] S. Bensaha, «La decontamination des eaux useses sur un support naturel,» *memoire de magister, Universite de Tlemcen*, 2010.
- [46] C. C. César, «Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO,» *Thèse, Université Paris-Est*, 2013.

Résumé

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'eau et de l'air. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'eau et l'air conduit à la conception de détecteurs de polluants.

Dans cette optique, nous contribuons dans l'étude sur la décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par le ZnO. Le comportement photochimique de cette molécule dépend fortement des conditions et de la nature du milieu réactionnel, à savoir le pH de la solution à dégrader. Nous avons appliqué la photocatalyse du polluant sous lumière visible et sous lumière UV. Les résultats monteront que la dégradation du bleu de Méthylène est à 100% après une journée et 20min de photocatalyse Visible/ZnO, et de 10 minute de photocatalyse UV/ZnO.

Mot clés : ZnO, Photocatalyse Visible/ZnO, Photocatalyse UV/ZnO, Bleu de méthylène, Capteur à gaz.

Abstract

Current environmental protection concerns the quality of water and air. This strong tendency to want to control the purity of the water and the air leads to the design of sensors. In this vision, we contribute in the study of the discolouration of methylene blue in aqueous solution. The photochemical behavior of this molecule depends a lot on the conditions and the nature of the reaction medium, especially the pH of the solution to be degraded. We apply the photocatalysis of the dye in visible spectrum and under UV light. Results show that the degradation of methylene blue is at 100% after one day and 20min of Visible / ZnO photocatalysis, and 10 minutes of UV / ZnO photocatalysis.

Key words: ZnO, Photocatalysis Visible / ZnO, Photocatalysis UV / ZnO, Methylene blue, Gas sensor.

ملخص

تركز اهتمامات الحماية البيئية الحالية على جودة المياه والهواء. هذا الميل القوي يؤدي إلى الرغبة في التحكم في نقاء الماء والهواء مما يؤدي إلى إنشاء أجهزة الكشف عن الملوثات.

وتركز دراستنا على إزالة اللون الأزرق من الميثيلين كمحلول مائي عن طريق الامتصاص أكسيد الزنك ZnO. يعتمد السلوك الكيميائي الضوئي لهذا الجزيء كثيراً على ظروف وطبيعة وسط التفاعل، أي الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يجب أن يتحلل.

في التطبيق البيئي "إزالة الماء"، فإن ZnO له مردود 100% في تدهور أزرق الميثيلين بعد يوم واحد و 20 دقيقة من التحفيز الضوئي

Visible / ZnO ، و 10 دقائق من تحفيز ضوئي UV / ZnO ..

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك ZnO، تحفيز ضوئي Visible/ZnO، تحفيز ضوئي UV/ZnO، أزرق الميثيلين، كاشف الاستشعار.