

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCÉDES
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèse du nano composite a matrice polymère et
application à l'élimination des polluants organiques**

Présenté par

LEZAR Samiha Hana

KAHIA Manel

Encadré par

Dr. S. BOUMAD

Pr. A. HADJ ZIANE

Année universitaire 2024/2025

Remerciement

Je remercie, tout d'abord, Dieu tout puissant, nous avoir donné le privilège, la chance d'étudier, et de nous avoir donné la force, le courage, et la patience pour accomplir ce travail,
Sans oublier nos chers parents qui ont veillé sur nous durant toute notre vie.

Nous adressons le grand remerciement à nos encadrants Dr. S. BOUMAD et Pr. A. HADJ ZIANE qui ont proposé ce thème de mémoire, pour leur conseils et encouragement.

Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.

Un grand merci aux membres du laboratoire 211 du département de génie des procédés à l'université Blida 1 pour leur accueil, leur assistance technique et leur collaboration tout au long de la phase expérimentale. Bien sûr, nous n'oublions pas tous ceux qui nous ont aidés directement ou indirectement à faire ce travail.

Enfin, un grand merci à nos familles et nos amis, qui ont toujours cru en nous et nous ont soutenu moralement et émotionnellement tout au long de ce parcours. Leur présence et leur encouragement ont été indispensables à la réussite de ce mémoire.

À toutes et à tous, merci du fond du cœur.

Hana et Manel

Dédicace

A mes grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinis. A ma mère YASMINA qui a toujours été mon port d'attachement et ma boussole, Tu m'as inspiré à viser plus haut et à poursuivre mes Rêves. Tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais, Tu as été la lumière qui a éclairé mon chemin dans les moments sombres, qui s'est tenues à mes côtés pas à pas jusqu'à ce que je devienne une femme dont vous êtes fier et chérissez, à la plus belle à mes yeux, ma mère bien-aimée

Au propriétaire des sacrifices pour me soutenir dans la vie, Mon père DJAMAL qui m'a appris l'importance du travail acharné, de la persévérance et de l'honnêteté, m'a appris à ne pas céder devant les difficultés. Rien dans le monde ne vaut les sacrifices et les efforts fournis jour et nuit pour m'assurer les bonnes conditions je suis reconnaissante pour tes conseils avisés et ton soutien sans faille.

A ma sœur adorée Riyane et mes très chers frères Wassim et Mahdi, ont toujours été la source de ma joie et de mon bonheur. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et déséréalisé. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

À ma grand-mère, dont les douaas nourrissent mon âme et éclairent mon chemin, Que votre santé et votre bonheur soient préservés pour toujours.

À mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines et mon fiancé et à toute ma famille qui m'a entouré de leur amour et de leur soutien, je vous remercie du fond du cœur.

A Mme Boumad pour votre, aide et soutien pour nous pour nous faciliter les choses. J'avais l'honneur de vous reconnaître et travailler avec vous

Enfin, à mon binôme Manel qui est devenue une amie chère et une collaboratrice talentueuse. Tu as été une source d'inspiration et de motivation pour moi tout au long de ce Parcours.

A mes chères amies vous êtes des sœurs de cœur. Au-delà des noms cités, il existe un cercle précieux de personnes qui ont joué un rôle significatif dans mon parcours. Je vous exprime ma reconnaissante pour votre présence et votre soutien qui ont marqué positivement ma vie.

Hana

Dédicace

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

À la lumière de mes jours, la source de mes efforts et mon bonheur à maman Hamida Medjda.

A l'homme de ma vie mon soutien moral, ce lui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir,

à toi mon père Djamel KAHIA

À mon très cher fiancé et ma belle-mère Hedjila, ceux qui me soutiennent toujours et ne

cessent de me guider et me motiver vers le meilleur.

A mes chers frères Imed, Malek, source de soutien de force et d'espoir.

A mes chères cousines Samira, Chaima, Rima, Khawla

A mes trois tantes Malika, Saliha, Nadia. Source d'espoir et de motivation.

Une ma petite princesse soundos. Source de l'innocence et de la joie

A mes meilleures amies Imen et Hana ma chère amie avant d'être mon binôme.

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Résumé

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction Générale

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Partie I : Nanoparticules

I.1.1. Introduction.....	1
I.1.2. Définition d'une nanoparticule.....	3
I.1.3. Différents Type des nanoparticules.....	4
I.1.3.1. Nanoparticules organiques.....	4
I.1.3.2. Nanoparticules inorganiques.....	4
I.1.4. Classification des nanoparticules.....	4
I.1.4.1. Selon leurs formes d'utilisation.....	5
I.1.4.2. En fonction de leur composition chimique.....	5
I.1.4.3. En fonction de leurs sources.....	5
I.1.5. Propriétés des nanoparticules	6
I.1.6. Caractéristiques des nanoparticules	7
I.1.7. Procédés de synthèse de nanoparticule.....	7
I.1.8. Domaines d'applications	8
I.1.10.1. Oxyde de zinc ZnO.....	9
I.1.10.2. Propriétés cristallines	10
I.1.10.3. Applications de ZnO.....	11
I.1.11.1. Oxyde de Titane TiO ₂	12
I.1.11.2 Propriétés générales.....	12
I.1.11.2.1 Propriétés cristallines	12
I.1.11.2.2. Quelques propriétés du TiO ₂	13
I.1.11.3. Application de TiO ₂	14

I.2. Pollution de l'eau.....	15
I.2.1. Classements de la pollution des eaux	16
I.2.3. Conséquences de la pollution de l'eau	16
I.3. Procédés de traitement des eaux usées.....	16
I.3.1. L'adsorption.....	17
I.3.2. La photocatalyse.....	19
I.3.3. Définition d'un colorant	21
I.3.3.1. Propriétés des colorants	21
I.3.3.2. Utilisation et application des colorants.....	22
I.4. Généralités sur les polymères.....	24
I.4.1 Définition du polymère	24
I.4.2. Classification des polymères	24
I.4.3. Propriétés des polymères	25
I.4.3.1. Propriétés physiques des polymères	25
I.4.3.2. Propriétés thermiques	25
I.4.4. Ecorces d'oranges	26
I.4.4.1. Structure morphologique de l'orange.....	26
I.4.4.2. Composition chimiques globale des écorces d'oranges.....	27
Chapitre II : Matériel et Méthodes	
Introduction.....	28
II.1. Substances chimiques utilisés	28
II.2.1. Préparation de la poudre d'écorce d'orange	28
II.2.2. Préparation de NPS de ZnO	29
II.2.3. Préparation des composites	30
II.3. Techniques de caractérisation des échantillons préparés.....	30
II.3.1 Spectroscopie UV-Visible.....	31
II.3.2 Spectroscopie infrarouge de transformé de fourrés.....	31
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	31
II.3.4. Point de charge nulle (PH pzc)	31
II.3.5.1. Polluant organique étudié (vert malachite)	32
II.3.5.2. Application des matériaux préparés à la dégradation du VM.....	33
II.3.5.3. Détermination de la courbe d'étalonnage	34
II.3.5.4. Tests photo catalytiques.....	35

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	34
III.2. Caractérisation des matériaux préparés.....	34
III.2.1. Analyse spectroscopique infrarouge FTIR.....	35
III.2.2. Diffraction des rayons X	36
III.2.3 pH de point de charge nulle (PHpzc)	37
III.3. Application des matériaux dans la dégradation du VM.....	38
III.3.1. Courbe d'étalonnage.....	38
III.3.2. Tests photo catalytiques	39
Conclusion.....	43
Références bibliographiques	

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استغلال قشور البرتقال (EO) كدعامة للجسيمات النانوية وتطبيقها في تحلل الملوثات العضوية. تمت تخليق جزيئات نانوية من ZnO/EO بمعدلات مختلفة ومقارنتها مع TiO₂/EO. تمت دراسة المواد التي تم تصنيعها باستخدام تقنية DRX و FTIR ونقطة الشحنة الصفرية. أظهرت أشعة السينية تكوين ZnO. تم اختبار المواد المحضرة في تحلل صبغة عضوية خضراء مالا شيت تحت إشعاع UV ومقارنتها بالامتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها معدل إزالة كبير يصل إلى 97%.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، TiO₂، ZnO، قشر البرتقال، البوليمر الطبيعي.

Abstract

The purpose of this present work is the valorization of orange peel (EO) as a support for nanoparticles and its application in the degradation of organic pollutants. ZnO/EO nanoparticles at different rates were synthesized and compared with TiO₂/EO. The synthesized materials were characterized by the DRX technique, FTIR, and zero-point charge PH pzc. The diffractograms of the RX showed the formation of ZnO.

The prepared materials were tested in the degradation of an organic green malachite dye under UV irradiation and compared with adsorption. The results obtained showed a significant elimination rate of up to 97%.

Keywords : photocatalysés, TiO₂, ZnO, orange peel, Natural polymère.

Résumé

Le but de ce présent travail est la valorisation des écorces d'orange (EO) comme support des nanoparticules et son application dans la dégradation de polluants organiques. Des nanoparticules de ZnO/EO à différent taux ont été synthétisé et comparer avec TiO₂/EO. Les matériaux synthétisés ont été caractérisé par la technique DRX, FTIR, et point de charge nulle PH pzc. Les diffractogramme des RX ont montrés la formation du ZnO.

Les matériaux préparés ont été testé dans la dégradation d'un colorant organique vert malachite sous irradiation UV et comparé avec l'adsorption. Les résultats obtenus ont montré un taux d'élimination important allant jusqu'à 97%.

Mots-clés : photocatalyse, TiO₂, ZnO, écorcé d'orange, polymère naturel.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Exemples d'applications des nanoparticules

Tableau I.2: Quelques différences entre les structures du ZnO

Tableau I.3: Propriétés structurales des trois polymorphes de TiO₂

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du vert malachite

Tableau I.5 : Composition globale des écorces d'oranges

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Tableau II.2 : Appareilles scientifiques et verrerie utilisée

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures Chimiques et biologiques

Figure I.2 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions

Figure I.3: Zincite minérale

Figure I.4: Poudre synthétique de ZnO

Figure I.5: Structure cristalline du ZnO (Würtzite)

Figure I.6 : Schéma représente les différentes applications de ZnO

Figure I.7: Structure cristalline de TiO₂ dans la phase : (a) Rutile, (b) Anatase et (c) Brookite.

Figure I.8 : Schéma représentatif du principe de la photo catalyse

Figure I.9 : Principaux constituants d'orange

Figure II.1 : Schéma de préparation de la poudre d'écorce d'orange

Figure II.2: Schéma simplifié de la synthèse des NPs ZnO.

Figure II.3: Spectrophotomètre UV-visible

Figure II.4: Spectromètre Infrarouge FTIR.

Figure II.5: Diffraction Des Rayons X

Figure II.6 : Poudre de VM

Figure II.7 : Structure chimique du vert malachite

Figure II.8: Préparation solution mère du vert malachite

Figure II.9 : Étapes de teste photo catalytique

Figure III.1: Spectre IR de ZnO pur

Figure III.2 : Spectre IR du TiO₂/EO à différents taux de dépôt

Figure III.3 : Diffractogramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO,

Figure III.4 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules TiO₂ [Boumad et al. 2024]

Figure III.5: Diffractogramme des rayons X des nanoparticules des EO et des composite TiO₂/EO.

Figure III.6: Courbe d'étalonnage L'absorbance en fonction de la concentration

Figure III.7: Test photolyse du vert malachite en absence du photocatalyser

Figure III.8: Variation de C/C₀ et le rendement en fonction du temps

Figure III.9: Variation de C/C₀ et le rendement en fonction du temps sur 30%TiO₂/EO

Figure III.10 : Variation de C/C_0 et le rendement en fonction du temps

Figure III.11 : l'évolution de la concentration relative (C/C_0) et du rendement de dégradation (R) en fonction du temps (min)

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abs : Absorbance

Co : Concentration initiale du colorant (mg L⁻¹)

Ct : Concentration du colorant en solution à l'instant t (mg L⁻¹)

DRX : Diffraction des rayons X

EO : Ecorce d'orange

NPs : Nanoparticules

NPsO : Nanoparticules organiques

PH : Potentiel hydrogène

PH pzc: Point de charge zéro

TiO₂ : Dioxyde de Titane

R : Rendement d'élimination (%)

UV-Vis : Ultraviolet visible spectromètre

VM : Vert malachite

ZnO : Oxyde de zinc

λ : Longueur d'onde (nm)

Introduction générale

Chaque année, l'industrie textile connaît une expansion rapide d'année en année. Toutefois, cette croissance s'accompagne d'une utilisation massive de colorants, responsables d'une pollution environnementale importante, affectant notamment les cours d'eau, les milieux marins, ainsi que la santé publique.

L'élimination des polluants organique suscite une grande inquiétude en raison de leur toxicité, leur stabilité chimique et leur résistance à la dégradation naturelle. Leur présence dans les milieux aquatiques compromet la qualité de l'eau, la vie aquatique et la santé humaine.

Face à ces défis, le traitement des eaux usées devient un domaine de recherche en constante évolution, avec un intérêt croissant pour les méthodes écologiques, efficaces et économiquement viables. La photocatalyse hétérogène s'impose comme une solution prometteuse. Parmi les matériaux photo catalytiques les plus étudiés, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et de dioxyde de titane (TiO₂) se distinguent par leurs propriétés physico-chimiques remarquables : large bande interdite, stabilité chimique, non-toxicité et coût réduit. Cependant leur aptitude de former des agglomérats peut limiter leur utilisation. De ce fait, chercher à améliorer leur dispersion et augmenter leur surface de contact avec les polluants afin de faciliter leur élimination fait l'intérêt des recherches d'aujourd'hui.

Par ailleurs, dans un souci de durabilité et de valorisation des déchets, les biopolymères issus de ressources naturelles dans l'écorce d'orange, résidu agroalimentaire abondant, peut être exploitée pour extraire des polymères naturels, jouant un rôle soit comme support, soit comme modificateur de surface pour améliorer l'efficacité des photocatalyseurs.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la dégradation photocatalytique du vert malachite en utilisant un système combinant des nanoparticules de ZnO et TiO₂, avec l'apport d'un polymère nature, écorce d'orange, dans le cadre d'un traitement des eaux.

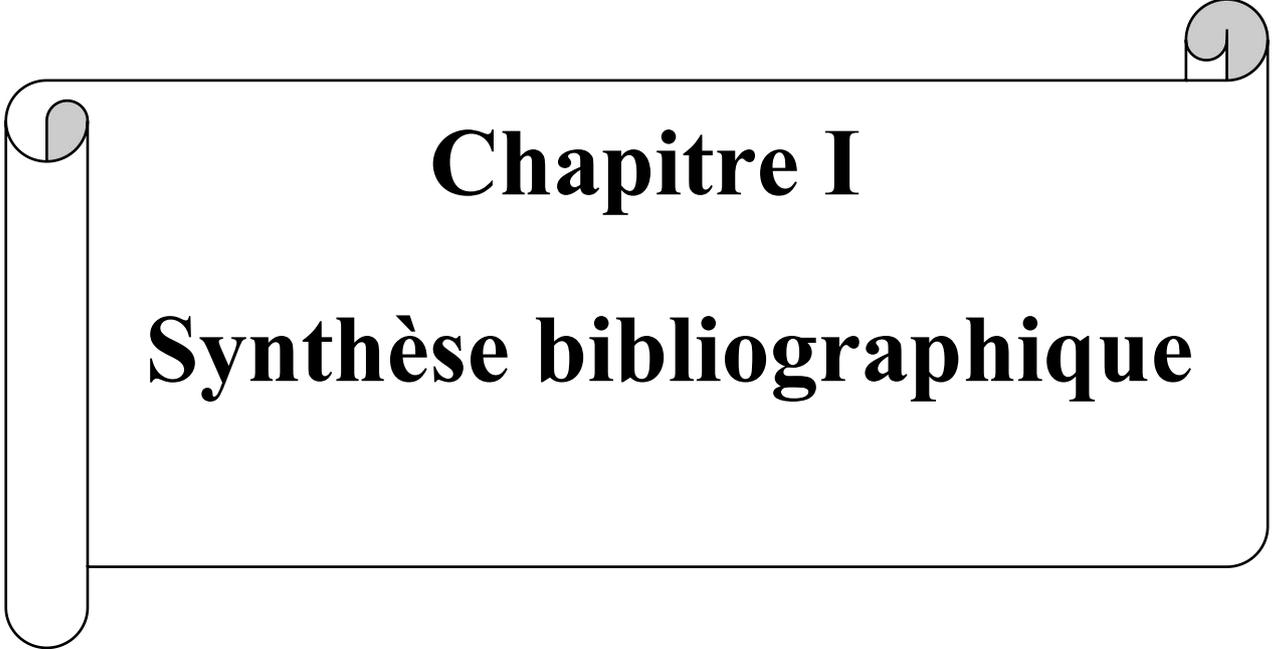
Ce travail structure autour de trois axes principaux :

Chapitre I : une synthèse bibliographique présente une revue de la littérature sur les éléments fondamentaux de notre étude : les nanoparticules de ZnO et TiO₂ : leurs propriétés, modes de synthèse, mécanisme photocatalytique, avantages et limites. Les techniques de traitement des eaux : procédés conventionnels et avancés, en se basant sur la photocatalyse hétérogène.

Les biopolymères issus des déchets agricoles, notamment de l'écorce d'orange, et leurs applications environnementales.

Chapitre II qui détaille les matériaux utilisés, leurs caractéristiques et sources. La méthode de préparation des nanoparticules et l'intégration du polymère comme support. Ainsi que les conditions expérimentales pour la dégradation photo catalytique du vert malachite.

Le dernier Chapitre III regroupe l'ensemble des résultats obtenus et les discussions respectives. En fin, une conclusion sur l'ensemble de travail est fournie.



Chapitre I

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.I Nanoparticules

I.1.1. Introduction

Depuis quelques dizaines d'années, on entend de plus en plus parler des nanoparticules (NPs) qui sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes.

En raison de leur taille extrêmement réduite, allant de 1 à 100 nanomètres, leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent considérablement de celles des matériaux classiques. Cette dimension nanométrique confère aux nanoparticules des caractéristiques uniques. Leur champ de développement est vaste et prometteur, couvrant des domaines comme la médecine, l'énergie, et surtout l'environnement. En environnement, elles offrent des solutions innovantes pour la dépollution et le traitement des eaux usées, permettant de capturer et de neutraliser des polluants à des niveaux de concentration très faibles, rendant ces procédés plus efficaces que les méthodes traditionnelles.

I.1.2. Définition d'une nanoparticule

Une nanoparticule est une particule de matière, minuscule et nanométrique, de taille inférieure à une microparticule, avec une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm). De telles particules sont constituées de quelques à des milliers d'atomes ou de molécules. Les propriétés optiques ou électriques, sont différentes des microparticules (de 1 à 1 000 μm). La particules encore plus petites ($< 1 \text{ nm}$). Les tailles des nanoparticules sont donc du même que les protéines et les virus [1].

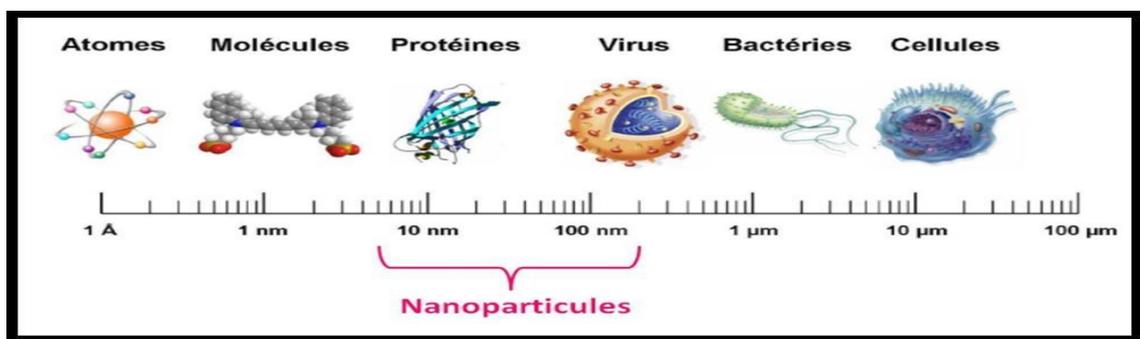


Figure I.1: Gamme de tailles des particules des principales structures [1].

I.1.3. Différents types de nanoparticules

La composition du cœur des nanoparticules est très variée : il peut s'agir d'assemblages

Organiques ou inorganiques.

I.1.3.1. Nanoparticules organiques

Les nanoparticules organiques (NPsO), sont synthétisées à partir de molécules de taille inférieure ou égale à 100 nm [2]. Parmi les exemples bien connus de ce type de nanoparticules polymères organiques, y compris la ferritine, les micelles, les dendrimères et les liposomes. Les micelles et les liposomes sont des nanoparticules avec un intérieur creux connu sous le nom de nano capsule qui sont sensibles à la chaleur et aux rayonnements électromagnétiques (chaleur et lumière), ils sont également biodégradables et non toxiques [3].

I.1.3.2. Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules inorganiques sont des NPs qui ne possèdent pas d'atomes de carbone, elles ne sont pas toxiques, sont hydrophiles et très stables que les substances organiques.

Les nanoparticules inorganiques sont classées en nanoparticules de métal et d'oxyde métallique. Parmi les nanoparticules inorganiques les plus couramment développées, on retrouve notamment : les nanoparticules métalliques d'or et d'argent et les nanoparticules magnétiques, les nanoparticules de silice, ainsi que les nanocristaux semi-conducteurs tels que le (ZnO,CuO) [5].

I.1.4. Classification des nanoparticules

I.1.4.1. Selon leurs formes d'utilisation

Matériaux de dimension 0 : Matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

Matériaux de dimension 1 : Matériaux sous forme de nano-fils ou de nanotubes.

Matériaux de dimension 2 : Matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

Matériaux de dimension 3 : Matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [1].

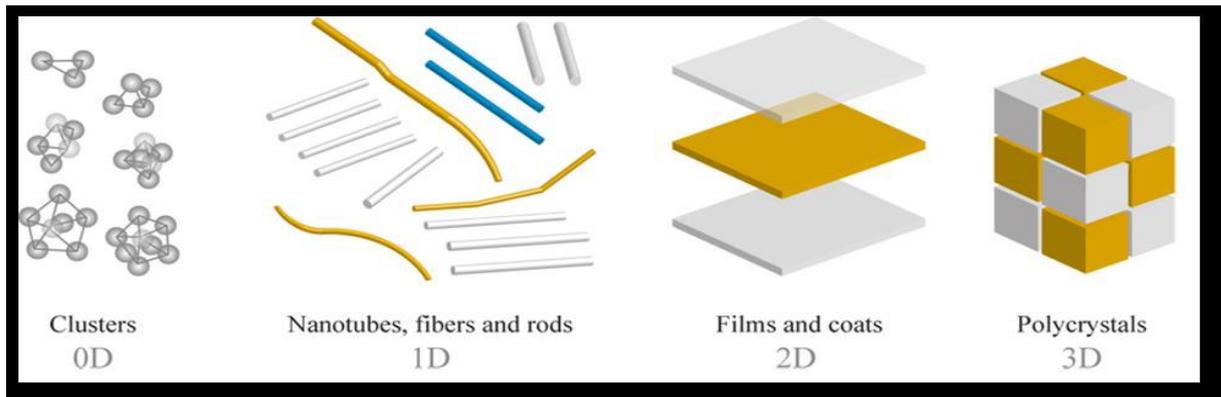


Figure I.2 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions [3].

I.1.4.2. En fonction de leur composition chimique

- Matériaux à base de Carbone : Matériaux à base de carbone qui ont soit une forme sphérique ou tubulaire.
- Matériaux à base de métaux : Matériaux ayant un élément chimique métallique.
- Dendrimères : polymères assemblés de façon ramifiée et aux cavités intérieures vides.
- Matériaux composites : matériaux résultant d'une combinaison entre des NP et un autre matériau à la Nano-échelle.

I.1.4.3. En fonction de leurs sources

- Origine naturelle : elles sont produites à la fois à la suite d'événements naturels tels que l'activité volcanique, les réactions de photosynthèse ou encore l'activité marine. On peut en retrouver dans les poussières désertiques. Les nanoparticules sont aussi observées lors du phénomène de combustion. Certaines bactéries et levures peuvent réduire la toxicité d'un environnement polluant en agissant sur les ions métalliques et en formant des complexes insolubles sous forme de nanoparticules [6].
- Origine artificielle : sont fabriquées soit par fractionnement d'un matériau massif (approche descendant), soit par agglomération d'atomes (approche ascendante). Elle se présente sous la forme de poudres, de gel ou de solution. Les activités humaines génèrent aussi des nanoparticules : assemblage de métaux par soudure, la fumée de la cigarette, les gaz d'échappement des engins à combustion, les activités culinaires, les activités de nettoyage, la combustion de bougies, les fumées de cheminée. Les nanoparticules peuvent aussi être présentes dans les produits cosmétiques en raison de leurs propriétés antioxydantes ou comme additifs [6].

I.1.5. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules possèdent de nombreuses propriétés spécifiques, parmi lesquelles on peut citer les principales suivantes :

I.1.5.1 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques distinctes des NPs permettent de rechercher de nouvelles applications dans de nombreux domaines importants. Différents paramètres mécaniques tels que le module d'élasticité, la dureté, la contrainte et la déformation, l'adhésion et la friction peuvent être étudiés pour connaître la nature mécanique exacte des nanoparticules. Les NPs présentent des propriétés mécaniques dissemblables parmi lesquelles on peut citer le port aux microparticules et à leurs matériaux en vrac [7].

I.1.5.2. Propriétés électriques :

La conductivité électrique de matière est modifiée par l'utilisation des NPs ou les Nanotubes [8].

I.1.5.3. Propriétés optiques :

Les nanomatériaux semi-conducteurs, métalliques et les nano-composites exhibent des propriétés fascinantes telles que l'absorption linéaire, l'émission de photoluminescence et Une émission optique améliorée en raison de leur petite taille. De plus, en raison de leurs compositions intrinsèques, certaines nanoparticules (NPs) sont capables d'absorber les rayons ultraviolets, comme les NPs de TiO_2 présentes dans les crèmes solaires, et peuvent également présenter des propriétés fluorescentes [9].

I.1.5.4. Propriétés de transfert thermique

La présence des NPs peut améliorer la conductivité thermique de matière [8].

I.1.5.5. Propriétés catalytiques

Il existe des nanomatériaux qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur pour une réaction spécifiée par exemple : les nanoparticules d'or avec la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) [8].

I.1.5.6. Propriétés magnétiques

Les cristallins (nanomatériaux de dimension 0) peuvent effectuer d'une manière importante le comportement magnétique des matières [8].

I.1.6. Caractéristiques des nanoparticules

Les caractéristiques des nanoparticules sont très différentes de celles des atomes, Elles leurs sont spécifiques et nous permettent de les classées selon :

- Taille : La taille joue un rôle très important dans la réactivité des particules ; grâce à la petite taille des nanoparticules, deux types de dispersion sont distingués :
 - Mono dispersion : une seule et même taille
 - Poly dispersion : une gamme de plusieurs tailles plus ou moins importantes [10].
- Forme : Les nanoparticules sont caractérisées par leurs diverses formes (sphériques, tubes, Plaques...), généralement il est difficile de les classer à cause de leurs grands nombres [10].
- Surface spécifique : La surface spécifique est la surface réelle totale d'une particule par unité de masse de produit par rapport à sa taille apparente. Les nanoparticules possèdent une propriété de réactivité avec le milieu ou elles se présentent à cause de que la plupart de ces atomes se trouvent sur la surface. Grâce à cette caractéristique, plus la surface spécifique augmente, plus la taille des particules diminue, donc, plus leur réactivité chimique et biologique augmente [10].

I.1.7. Procédés de synthèse de nanoparticule

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanoparticules se divisent en trois grandes catégories selon les différents mécanismes responsables de leur formation [11].

➤ Procédés par voie chimiques

Les méthodes chimiques permettent généralement de moduler la taille et la morphologie des nanoparticules ainsi que les propriétés du matériau. La synthèse chimique se définit comme l'élaboration d'une espèce chimique à partir de constituants élémentaires [12]. Les méthodes les plus distinguées dans la littérature sont :

- Réactions en phase vapeur (CVD) (dépôt chimique en phase vapeur).
- Réactions en milieu liquide : la décomposition catalytique, la Coprécipitation chimique, l'hydrolyse pulvérisée et la décomposition hydrothermique.
- Réactions en milieu solide
- Techniques sol-gel
- Fluide supercritique avec réaction chimique

➤ Procédés par voie physique

- Évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive
- Pyrolyse LASER, Micro-ondes
- Flammes de combustion
- Fluide supercritique (sans réaction chimique entre composants)
- Irradiation ionique / électronique
- Recuit à basse température de phases amorphes « massives »
- Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

➤ Procédés par voie biologique (Méthodes vertes)

- Dans cette méthode des bactéries, des champignons, des plants et leurs extraits sont utilisés. Également des enzymes, de biomolécules et des micro-organismes peuvent être exploités.

I.1.8. Domaines d'applications

Les nanomatériaux sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines comme le textile, la cosmétique, l'alimentation, la santé, l'environnement ou encore l'électronique. Le tableau ci-dessous résume certaines applications dans différents domaines [19].

Tableau I.1: Exemples d'applications des nanoparticules

Type de NPs	Applications	Propriétés, fonctionnalités
Dioxyde de titane	Béton, ciment, Crème de soin, crème solaire Agents de dépollution des eaux et des sols Peintures	Autonettoyant, dépollution Absorbeur UV, Dégradation/adsorption de Contaminants
Dioxyde de Cérium	Pot catalytique, Verre, Peinture	Catalyseur d'oxydation du CO, Résistance aux UV
Oxyde de zinc	Conditionnement et emballage plastique, crème de soin, cellule photovoltaïque et peinture	Antibactérien, cicatrisant, adsorbeur UV, dépollution, Résistance aux UV
Oxyde d'aluminium	Conditionnement et emballage, plastique, Maquillage, Eclairage	Conservation, Pigment Résistance mécanique

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

NPs d'or	Pots d'échappement Catalytiques Accélérations Des réactions chimiques Dans l'industrie (Oxydation du monoxyde de carbone)	Catalytique
NPs d'argent	Déodorants, dentifrices Agents de dépollution des eaux et des sols Encreh Habillement	Antibactérien Dégradation/adsorption de Contaminants, Antibactérien, pigment.
Nanotubes de carbone (NTC)	Transports Revêtements Energie Vectorisation de Médicaments Imagerie Cellule photovoltaïque Transports Revêtements	Résistance mécanique, Conductivités thermiques et Électrique

I.1.10.1. Oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique inorganique de formule « ZnO ». C'est une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides et les alcools. Il est connu naturellement sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive [20]. Le ZnO n'est pas combustible ni explosif en cas d'incendie, et il est relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

En outre, L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60 meV [21]. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses excellentes propriétés.



Figure I.3 : Zincite minérale



Figure I.4: poudre synthétique de ZnO

I.1.10.2. Propriétés cristallines

Il existe trois structures cristallines de ZnO. Ce sont la structure cubique nommée Rock Salt, structure blende et la structure hexagonale nommée Würtzite [22-23].

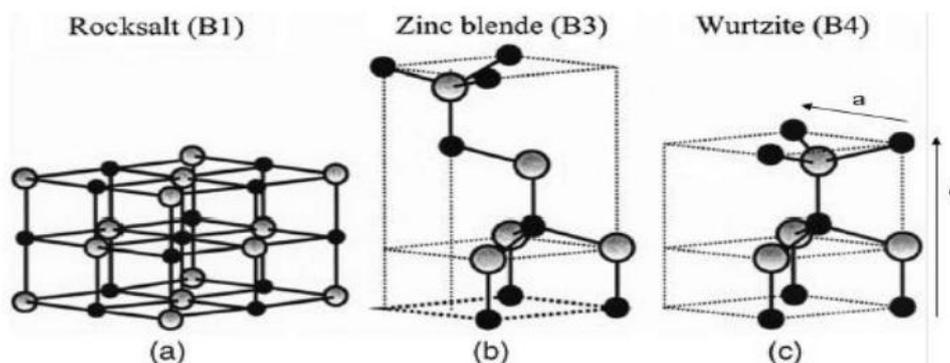


Figure I.5 : Représentations différentes structures cristallographique de l'oxyde de Zinc [21].

- ❖ La structure Blende (cubique) peut être déposée sur certains substrats de symétrie cubique.
- ❖ La structure Rock Salt est obtenue lorsque la structure würtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa), Cette dernière est une phase Métastable qui peut persister à pression atmosphérique [24].

La structure würtzite (hexagonale) : est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante, le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes.

La figure I.6 suivante représente la structure würtzite ou chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement.

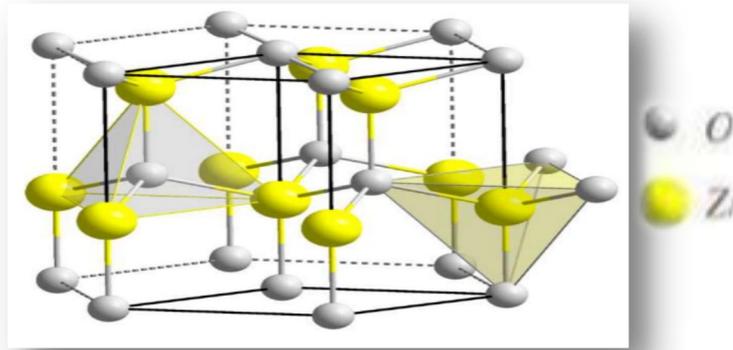


Figure I.6: Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [24].

Le tableau I.3 illustre la différence entre les structures wurtzite, zinc blende et Rock Salt[25].

Tableau I.2: Quelques différences entre les structures du ZnO [24].

	Paramètres de maille (Å)	Maille Élémentaire	Coordination (Z)	Densité (g/cm ³)	Condition d'apparition (kpa)
Wurtzite	a=3.2498 c=5.2066	Hexagonale	2	5.7	Pression Atmosphérique
Zinc Blende	a=4.28	Cubique	4	6.9	Haute Pression p≥100
Rock Salt	a =4.270	Cubique	4		

I.1.10.3. Applications de ZnO

Les applications de la poudre d'oxyde de zinc sont nombreuses et les pluparts exploitent la réactivité de l'oxyde comme précurseur d'autres composés du zinc. Pour les applications en science des matériaux, l'oxyde de zinc a un indice de réfraction élevé, une conductivité thermique élevée, effets antibactériens et de protection contre les UV. Par conséquent, il est associé dans des autres matériaux et des produits tels que les plastiques, la céramique, le verre, le ciment [26], le caoutchouc, les lubrifiants, les peintures, les pommades, les adhésifs, les mastics, les aliments, les batteries, et les ferrites [27].

I.1.11.1. Oxyde de Titane TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un inorganique chimique composé de titane et d'oxygène [28]. Il se présente sous forme de cristaux blancs en poudre, sans odeur, insoluble en eau, et très chimiquement stable [43]. Il se trouve en nature en trois principales formes cristallines : rutile, anatase et brookite, chacune ayant des structures cristallines et des propriétés uniques [29]. Le TiO_2 est surtout employé comme pigment blanc dans les peintures, plastiques, encres, cosmétiques et même alimentaires, grâce à son haut pouvoir opacifiant [28]. Il est aussi un bon filtre UV dans les crèmes solaires et possède des propriétés photo catalytiques qui le rendent intéressant pour la dépollution de l'air et de l'eau [30].

I.1.11.2.1. Propriétés cristallines

Le dioxyde de titane existe principalement sous trois phases cristallographiques : Anatase, Rutile et Brookite. La figure représente les trois géométries des trois Phases [31].

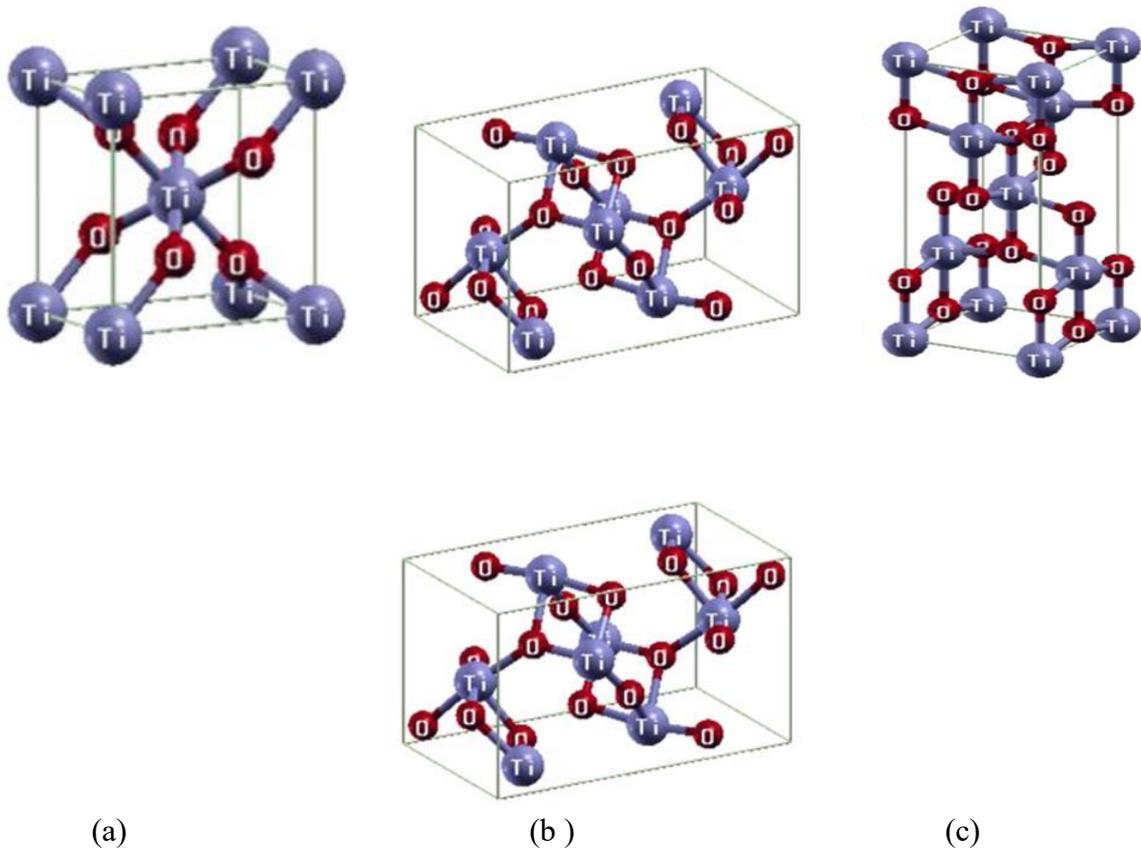


Figure I.7: Structure cristalline de TiO_2 dans la phase : (a) Rutile, (b) Anatase et (c) Brookite.

➤ Phase anatase

L'anatase est une structure tétrahydrrique allongée avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers. Cette structure cristalline se caractérise par un empilement cubique. L'association des chaînes est donnée par la mise en commun des sommets et constitue alors des feuilles dans le plan [32].

➤ Phase rutile

Dans cette phase, les cations Ti^{4+} occupent les sommets et les centres du parallélépipède à base du carré. Dans le cas de rutile, la structure peut être considérée comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène avec chaque octaèdre partageant deux arêtes pour formes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies [32].

➤ Phase brookite

C'est une phase de structure orthorhombique. Contrairement aux phases rutile et anatase, peu d'études ont été effectuées sur les propriétés de la phase brookite vue que c'est une phase métastable et qu'il est décile de l'obtenir en laboratoire. Néanmoins, nous la retrouvons parfois comme phase secondaire [32].

Les principales propriétés structurales des trois phases du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau I.4 suivant [33].

Tableau I.3: Propriétés structurales des trois polymorphes de TiO_2

	Paramètres de maille (Å)	Structure	Nombre de TiO_2 par maille	Densité (g/ml)
Rutile	a=b=0,4587 c=0,29581	Téragonale	2	4,13
Anatase	a=b=0,3782 c=0,9502	Téragonale	4	3,79
Brookite	a=0,9184 b=0,5447 c=0,5114	Orthorhombique	8	3,99

I.1.11.2.2. Quelques propriétés du TiO₂

➤ Bande interdite (gap optique)

Le TiO₂ est un semi-conducteur à large bande interdite. La phase anatase a une bande interdite d'environ 3,2 eV, et la phase rutile a une bande interdite d'environ 3,0 eV. Cela a l'avantage de permettre au TiO₂ d'absorber efficacement les rayons ultraviolets (UV), ce qui le rend pratique pour des applications comme la crème solaire et les revêtements autonettoyants [34].

➤ Indice de réfraction

Le TiO₂ a un indice de réfraction très élevé, ce qui lui confère une très grande puissance d'opacité. L'indice de réfraction est de l'ordre de 2,55 pour la phase anatase et de 2,71 pour la phase rutile. Cette propriété est employée dans les peintures, les plastiques et les cosmétiques pour augmenter la blancheur et l'opacité [35].

➤ Absorption de la lumière

Le TiO₂ absorbe principalement dans le domaine UV, avec une absorption importante pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm. Des recherches ont prouvé que le dopage du TiO₂ avec des métaux tels que le nickel (Ni) ou le palladium (Pd) peut étendre son absorption dans le domaine visible, ce qui rend la photocatalyse plus efficace sous lumière visible [36].

➤ Transparence et transmittance

Les films minces de TiO₂ ont une bonne transparence dans le domaine visible. La transmittance moyenne des films est d'environ 70 à 77 % dans le visible, en fonction des conditions de dépôt et de recuit [37].

➤ Effet de la température sur les propriétés optiques

La température influence les propriétés optiques du TiO₂. Il a été observé que la bande interdite du TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température au-delà de 300 K, affectant ainsi ses propriétés d'absorption et de conduction [37].

➤ Propriétés catalytiques

Le TiO₂, en particulier sous forme anatase, est un excellent photocatalyseur. Il absorbe les rayons UV pour former des paires électron-trou qui dégradent les polluants organiques. Il est utilisé dans la dépollution de l'air, les surfaces autonettoyantes, et la purification de l'eau [34].

I.1.11.3. Application de TiO₂

Les applications de la poudre d'oxyde de titane sont nombreuses et les principales sont :

➤ Applications industrielles

- Peintures et revêtements : Le TiO₂ est fortement utilisé pour sa fonctionnalité de fournir opacité et brillance, en renforçant ainsi l'apparence et la durée de vie des peintures. Il est également utilisé dans les revêtements industriels pour leur résistance à la corrosion [38].
- Plastiques et emballages : dans l'industrie du plastique, le TiO₂ est utilisé comme pigment pour augmenter la couleur, l'opacité et la stabilité des matériaux, en particulier dans les emballages et les composants automobiles.
- Cosmétiques et soins personnels : le TiO₂ est un constituant crucial dans de multiples cosmétiques en raison de son action filtre UV active. Il est utilisable dans les protecteurs solaires, poudres et autres cosmétiques.
- Industrie alimentaire : Le TiO₂ est utilisé comme agent de blanchiment et pour améliorer l'apparence visuelle de divers produits alimentaires. Cependant, son utilisation a suscité des préoccupations sanitaires, entraînant des interdictions dans certaines régions [39].
- Pharmaceutique : dans le secteur pharmaceutique, le TiO₂ est principalement utilisé comme revêtement de comprimés et de capsules pour améliorer leur apparence et éviter la dégradation des composants actifs par la lumière [38].

➤ Applications environnementales et énergétiques

- Traitement de l'eau : Le TiO₂ est utilisé dans les processus d'oxydation avancés pour le traitement de l'eau, où ses propriétés photo catalytiques font la dégradation des polluants organiques possible. Des travaux récents ont imaginé l'utilisation de composites TiO₂-biochar pour renforcer l'efficacité de ces processus [40].
- Énergie renouvelable : Le TiO₂ est étudié pour son utilisation dans la fabrication d'hydrogène par photolyse de l'eau, un processus à énergie solaire utilisant l'eau pour fabriquer de l'hydrogène. Des recherches ont prouvé que le TiO₂ modifié peut améliorer l'efficacité de ces réactions [41].

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est toute modification défavorable des caractéristiques physicochimique et biologiques de l'eau, ayant un caractère gênant pour les usages humains, la faune ou la flore. Les principales sources de pollution de l'eau sont les activités humaines, l'industrie, l'agriculture et les décharges d'ordures ménagères et industrielles.

I.2.1. Classements de la pollution des eaux

La pollution des eaux peut être classé :

I.2.1.1. Selon L'origine de la pollution

La pollution de l'eau a des origines diverses parmi lesquelles :

- ❖ L'industrie : dont les matières organiques azotées ou phosphorées constituent une des Sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Cette eau contient Essentiellement des produits toxiques tels les solvants et les métaux lourds [42].
- ❖ L'agriculture : l'utilisation excessive des engrais finissent soit dans les nappes Phréatiques ou dans les cours d'eau par ruissellement ; ce qui cause essentiellement des Pollutions diffuses [43].
- ❖ Domestique : elle provient principalement aux rejets domestiques [44].
- ❖ Les eaux usées : peuvent être une source de pollution de l'eau si improprement Traitées et elles se déversent dans les cours d'eau ... [43].

I.2.1.2. Selon le type de pollution

Dans cette classe de pollution, trois types de pollutions sont distingués :

- ❖ Pollution physique : Ce type de pollution est reconnu quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments) [45].
- ❖ Pollution chimique : Cette pollution des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans l'eau, Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuse [46].

❖ Pollution biologique : les eaux usées contiennent des microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes [].

I.2.2. Conséquences de la pollution de l'eau

■ Risque sur la santé humaine

Les eaux usées peuvent contenir des pesticides, des micro-organismes pathogènes (virus, bactérie, parasites...) et des éléments toxiques. Ils sont dangereux pour la santé humaine. Quand les populations consomment une eau polluée, cela a des conséquences sur leur santé humaine.

■ Risque sur l'environnement

Les matières organiques solubles abaissent la teneur en oxygène dans les eaux, ce qui conduit à la réduction et à la mort de la faune aquatique. Tandis que, les matières en suspension, s'accumulent au fond des cours d'eau, lacs et étangs et causent l'augmentation de la turbidité. [47].

I.3. Procédés de traitement des eaux usées

I.3.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules d'un fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans pour autant modifier le volume de ce milieu poreux [48]. C'est un processus physique et/ou chimique dans lequel une substance s'accumule à l'interface entre les phases, ce dernier peut être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. L'adsorbat étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant, la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu [49].

I.3.1.1. Types d'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption [50].

a). Adsorption physique :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de type VAN DER WALLS ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce

phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [50].

b). Adsorption chimique :

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol. Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface. La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et d'établir la liaison covalente adsorbant/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur [51].

I.3.1.2. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres, notamment les plus importants suivants

- **Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [52].

- **PH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [52].

- **Masse d'adsorbant**

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle

Très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant [53].

- **Concentration initiale d'adsorbat**

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption [54].

- **Temps d'équilibre**

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [55].

- **Facteurs caractérisant l'adsorbat**

- Toutes les substances ne présentent pas la même aptitude à l'adsorption. La capacité de rétention d'un polluant dépend de plusieurs paramètres, notamment, l'énergie de liaison entre la substance à adsorber et la surface de l'adsorbant, la structure et la taille moléculaire et la solubilité

- **Facteurs caractérisant l'adsorbant**

Les solides adsorbants se caractérisent par diverses propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques. Parmi celles-ci, les propriétés géométriques jouent un rôle prépondérant.

- **La surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption
- **La structure de l'adsorbant** : l'efficacité de l'adsorption augmente lorsque la taille des particules diminue et que les dimensions des pores sont adaptées. Toutefois, si le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à adsorber, l'adsorption est empêchée, même si l'affinité chimique entre les deux est élevée. La distribution des tailles de pores influence également la cinétique globale du processus d'adsorption [56].

I.3.1.3 Application

L'adsorption est utilisée à l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [57].

I.3.2. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène qui se produit à la surface d'un catalyseur qui permet d'accélérer une réaction chimique, grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption d'un photon. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, le catalyseur est solide et les réactifs sont liquides ou gazeux.

La photocatalyse est souvent employée pour minéraliser totalement de nombreux composés organiques en phase liquide ou gazeuse. Elle peut être utilisée dans le traitement des eaux, de

l'air, pour la désodorisation et comme agent antibactérien. Elle est aussi utilisée pour la production de l'énergie propre (production d'hydrogène) [58].

I.3.2.1. Principe de la photocatalyse

La réaction photo catalytique peut être décomposée en cinq étapes :

- 1 - Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur ;
- 2 - Adsorption du réactif sur le catalyseur ;
- 3 - Réaction photo catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées);
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface solide à la phase fluide.

Le processus photo catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux produit naturellement (lumière solaire) ou artificiellement (lampe UV) de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3.2 eV. Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la BV, donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou [90]. Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur (pour que l'oxydation photo catalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison), soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du Semi-conducteur. La Figure II.1 résume le principe de la photo catalyse [91].

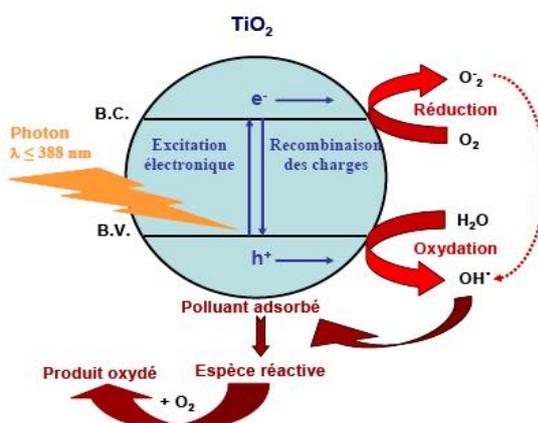


Figure I.8: Schéma représentatif du principe de la photocatalyse [61]

I.3.2.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [62-63] :

- ✓ PH de la solution
- ✓ Structure cristalline du catalyseur
- ✓ Température
- ✓ Présence des ions en solution.
- ✓ Concentration en catalyseur.
- ✓ Concentration initiale du polluant.
- ✓ Taille des particules.
- ✓ Composition aqueuse.
- ✓ Oxygène dissous.

I.3.2.3. Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse Hétérogène est un domaine d'applications très varié. Elle se révèle à la fois comme une science catalytique arrivée à maturité on peut citer [59-64] :

- ✓ Le traitement de l'eau avec l'élimination des polluants.
- ✓ Le traitement de l'air (élimination des COV, des odeurs, des gaz toxiques).
- ✓ La dégradation des substances toxiques en ultra-traces dans l'eau.
- ✓ L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau.

I.3.3. Définition d'un colorant

Les colorants sont des substances chimiques colorées, d'origine naturelle ou synthétique, le plus souvent organiques. Ils ont la capacité de teinter de manière durable les matériaux sur lesquels ils sont appliqués, sous certaines conditions. Dans l'industrie moderne, un colorant désigne un produit composé du colorant organique pur, accompagné d'additifs et d'agents de coupage, destinés à en faciliter l'utilisation [65-66].

I.3.3.1. Propriétés des colorants

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. L'absorption sélective d'énergie par les chromophores est responsable de la transformation de

la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [67].

I.3.3.2. Utilisation et application des colorants

Les colorants sont utilisés dans des grands domaines d'application à savoir [68] :

- Textile et teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques, peintures à la chaux et application d'enduits sur les bâtiments
- Utilisation de colorants alimentaires comme un colorant et conservateur dans l'Industrie agroalimentaire
- Les colorants sont utilisés dans le domaine biologique lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques

I.4. Généralités sur les polymères

I.4.1 Définition du polymère

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelés « mères » (provenant du grec « meros » qui signifie « partie ») [13].

I.4.2. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères classés selon divers critères :

I.4.2.1. Selon leur origine

Les polymères sont classés selon leur origine en trois groupes : i) polymères naturels issus des règnes végétal ou animal comme la cellulose, amidon, la soie naturel...etc. ii) polymère artificiels (dérivés des polymères naturels) : obtenus par modification chimique de polymère naturel à savoir la nitrocellulose. Et iii) les polymères synthétiques sont totalement issus du génie de l'homme [14].

I.4.2.2. Selon leur nature chimique

Il est distingué, i) les polymères minéraux : sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides poly phosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile). ii) les polymères organiques représentant la classe la plus riche comme : les poly diènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinylyles. iii) les polymères mixtes dotés de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ - 350°C) comme les silicones [15].

I.4.2.3. Selon leur structure : Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être au moins partiellement cristallisés [16].

I.4.2.4. Selon le comportement thermique

- ◆ Polymères thermoplastiques : Ce sont des polymères linéaires, fusibles et soluble dans les solvants organiques et ils sont en général recyclable, c'est-à-dire, ils permettent le chauffage et le refroidissement plusieurs fois lors du moulage des pièces [17-18].
- ◆ Polymères thermodurcissables : Les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulation irréversible qui conduit à des réseaux rigides tridimensionnels [18].
- ◆ Polymères thermo élastiques : L'objectif des recherches actuelles est la mise au point de polymère capable de conserver l'élasticité a des températures modérément élevées afin de pallier les limitations thermiques qui sont le point faible des élastiques actuels.

I.4.3. Les propriétés des polymères

I.4.3.1. Propriétés physiques des polymères

Il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est la masse volumique. La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [15].

I.4.3.2. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse et la température de fusion sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [4]. Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [71].

I.4.4. Les écorces d'oranges

Dominant les agrumes avec une part mondiale de 75%, l'Algérie, en tant que producteur significatif, génère des quantités importantes de peaux d'orange. C'est cette biomasse abondante qui a motivé son exploration comme adsorbant pour l'élimination de polluants dans le cadre de cette étude. Les écorces d'orange contiennent en effet plus de 170 composés photochimiques, qui contribuent à leurs nombreux bienfaits pour la santé.

I.4.4.1. Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de l'écorce constituée de deux parties :

- L'épicarpe : c'est la partie colorée appelée 'flavedo' elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.
- Le mésocarpe : le mésocarpe interne est appelé 'albedo'. Il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.
- La pulpe : c'est la partie comestible représentant 50 à 80% du fruit [70].

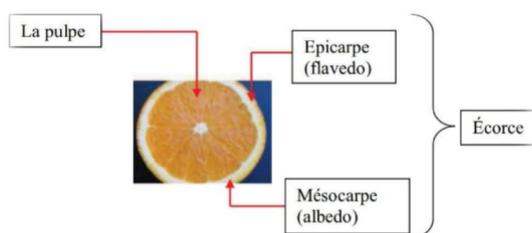


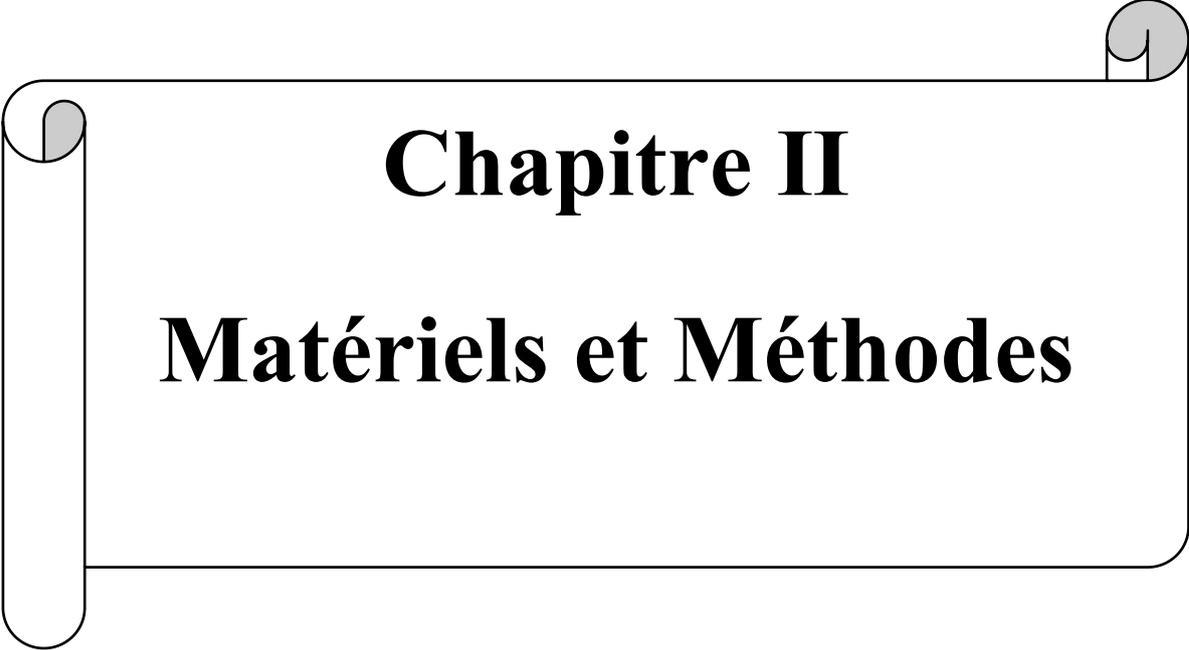
Figure I.9: Principaux constituants d'orange [70]

I.4.4.1.2. Composition chimique globale des écorces d'oranges

La composition minérale des écorces d'oranges varie selon la variété d'agrumes considérée, ce qui confère à ces matériaux des propriétés uniques et les rend adaptés à la synthèse de NPs de ZnO aux caractéristiques spécifiques. Donc Les écorces d'orange peuvent être utilisées comme agents réducteurs et stabilisants naturels dans la synthèse verte de NPs de ZnO. Cette approche écologique ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques nocifs et produit des NPs de ZnO respectueux de l'environnement. La composition globale est représentée dans le tableau I.12ci-dessous.

Tableau I.5 : Composition globale des écorces d'oranges

Composition chimique	Concentration
Eau	60- 75 %
Pectines	25%
Sucre	23%
Cellulose	22%
D'hémicellulose	11%



Chapitre II

Matériels et Méthodes

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction

Dans ce chapitre l'ensemble du matériel, produits chimiques utilisés dans cette étude sont présentés dans ce chapitre. Ainsi qu'une description de la méthode de synthèse et des essais d'adsorption, de photocatalyse sont élaborés.

II.1. Substances chimiques utilisées

Les différents produits chimiques utilisés et leurs propriétés sont présentés dans le tableau II.1. Suivant :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Structure chimique	Pureté
Acétate de zinc d'hydraté	$(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	98%
Acide oxalique d'hydraté	$(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	99.5%
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.5%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	96%
Vert malachite	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	99.5 %

II.2.1. Préparation de la poudre d'écorce d'orange

Les écorces d'orange utilisées dans ces présentes études ont été collectées de la région Mitidja dans la période de Février 2025. Ces écorces sont lavées abondamment à l'eau de robinet puis à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les impuretés et la poussière possible. Ensuite, en utilisant un éplucheur de légumes, la couche d'orange, en prenant soin d'éliminer la couche éponge blanche. À la fin, ils sont mis à l'air libre pour être séchés pendant 48h puis dans l'étuve à 80°C pendant 24h. Après le séchage, les écorces d'orange sont broyées à l'aide d'un moulin à café, puis passées au tamis pour obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite stockée dans une boîte afin de la préserver de l'humidité.

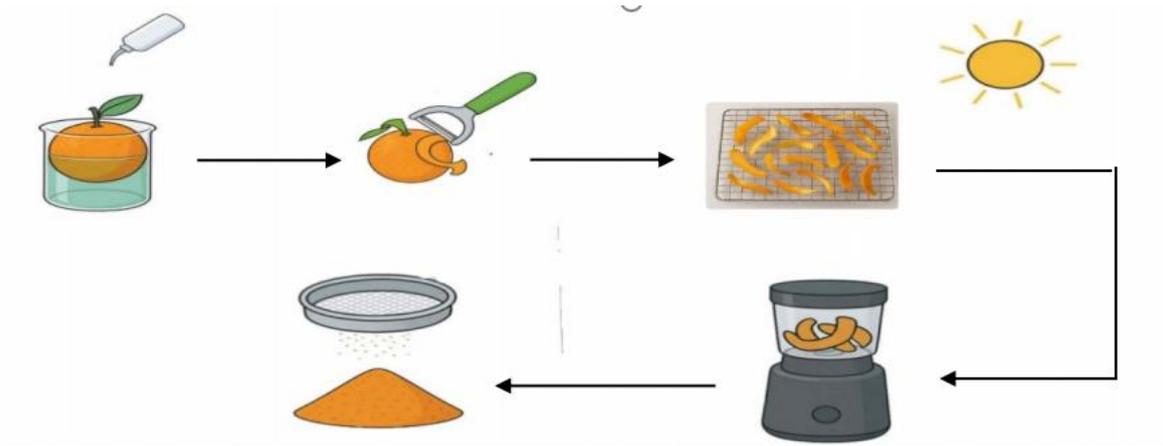


Figure II.1 : Schéma de préparation de la poudre d'écorce d'orange

II.2.2. Préparation des NPS d'oxyde de zinc

Sous agitation magnétique, une masse l'acétate de zinc d'hydraté est dissout dans 100 ml d'eau distillée, jusqu'à obtention d'une solution limpide. On introduit la solution aqueuse d'acide oxalique à 2,5 %, goutte à goutte, dans la solution d'acétate de zinc sous agitation constante pendant une demi-heure avant d'être laissée à précipiter pendant une nuit. Le précipité obtenu est filtré, lavé 3 fois avec de l'eau distillée, séché et calciné à 600 °C pendant 2 h 30 min. La poudre obtenue est broyée et conservée dans un récipient hermétique.

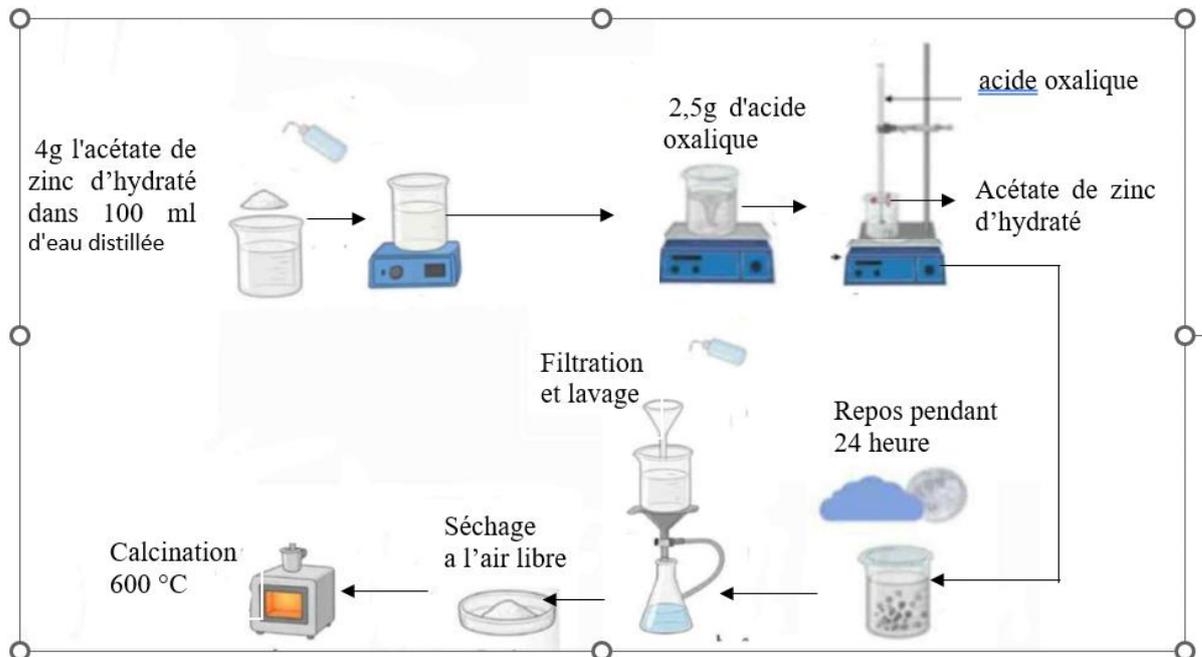


Figure II.2: Schéma simplifié de la synthèse des NPs ZnO.

II.2.3. Préparation des composites

II.2.3.1. Préparation des composites ZnO/EO et TiO₂/EO

Les composites ZnO et TiO₂ supporté sur les écorces d'orange ont été préparé par une imprégnation à sec. Pour cela, et dans un mortier Agathe, une masse d'oxyde ZnO ou TiO₂ est bien mélangée avec les écorces d'oranges dans le but d'avoir un dépôt de oxyde/EO de 1 :9,

3 :7 et 5 :5.

II.3. Techniques de caractérisation des échantillons préparés

II.3.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de caractérisation qui repose sur l'interaction matière-rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm) et visible (400 nm - 750 nm). Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser : La transmission (T), l'absorbance (A) et la réflexion de la lumière. Le principe consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.



Figure II.3: le spectrophotomètre UV-visible

- **II.3.2 Spectroscopie infrarouge de transformer de fourrés**

La spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR) caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux. La technique est basée sur l'absorption – énergie dans le domaine qui s'étend de 400 à 4000 cm⁻¹. Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations, elle permet d'identifier les groupements chimiques présents dans le matériau analysé à l'aide des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon. Il existe différents types de vibration : l'élongation (symétrique

ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.



Figure II.4: Spectromètre Infrarouge FTIR.

II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer rapidement la nature cristallographique des solides. Cette technique est non destructive et nécessite la mise en jeu d'une faible masse d'échantillon (environ 30 mg). Elle est systématiquement utilisée pour identifier les phases présentes dans le solide et déterminer les caractéristiques structurales de celle-ci. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre utilisant $K\alpha$ de cuivre.



Figure II.5: Diffraction Des Rayons X

II.3.4. Point de charge nulle (PH pzc)

Un matériau présente les propriétés d'échange d'ions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la surface nette portée par le solide. Le point de charge nulle (pHpzc) est le pH de la solution pour lequel les charges positives sont compensées par les charges

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

négatives à la surface de l'adsorbant c'est-à-dire le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide a une charge de surface globalement nulle. En effet, si le pH est inférieur au PH_{pzc}, le comportement sera basique, ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Mais si le pH est supérieur au PH_{pzc} la surface présente une charge négative, ce qui favorise l'adsorption des espèces cationiques.

Les points de charge nulle de la surface des différents solides ont été déterminés par titrage potentiométrique. Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO₃ (0,01M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (0,01) dans une solution de 0,01g de l'adsorbant dans 100ml d'eau distillée.

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$q = \frac{(C_b - C_a + [OH^-] - [H_3O^+])}{m}$$

q : charge de surface en (mol. g⁻¹)

C_b : quantité d'acide ajoutée en (mol. L⁻¹)

C_a : quantité base ajoutée en (mol. L⁻¹)

m : Concentration d'adsorbant en (g.L⁻¹)

II.3.5.1 Polluant organique étudié (vert malachite)

Le vert de malachite est un composé chimique principalement connu pour sa toxicité. Il s'agit d'un colorant textile appartenant à la famille des triphénylméthanes, classé parmi les colorants cationiques. Dans le cadre de cette étude, le vert de malachite est utilisé sous forme de poudre [103].



Figure II.6 : la poudre de VM

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

a) Propriétés physiques et chimiques

Les quelques caractéristiques physico-chimiques de colorant étudié sont rassemblées dans le Tableau (II.2) suivant :

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du vert malachite

Propriétés	Vert malachite
Formule brut	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse moléculaire (g/mol)	364,911
λ_{max} (nm)	617
Etat physique	Poudre cristallin
Couleur	Vert foncé
Pka	6,9
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C)	40
Inflammabilité, Explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

b) Formule structurale du vert malachite

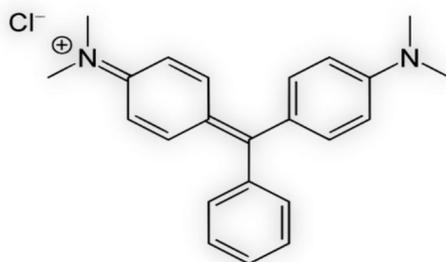


Figure II.7 : Structure chimique du vert malachite

c) Risques toxicologiques liés au vert malachite

Bien que couramment utilisé, le vert malachite présente plusieurs dangers liés à sa toxicité. Ce colorant peut provoquer des irritations des voies respiratoires, et est classé comme produit cancérigène. Il peut empêcher la lumière de pénétrer dans l'eau, perturbant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Cela entraîne une réduction de l'oxygène dissous. Ces

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

effets soulignent l'importance de mettre en œuvre des méthodes efficaces pour dégrader et éliminer ce composé du milieu.

d) Choix du colorant

Le choix du colorant utilisé dans notre étude repose sur sa large utilisation dans les industries textiles et de la peinture. Le vert Malachite est fréquemment retrouvé dans les eaux usées industrielles. Aussi, sa résistance aux techniques de traitement conventionnelles en fait un modèle pertinent pour tester l'efficacité de nouveaux procédés de traitement, tels que la photocatalyse.

II.3.5.2 Application des matériaux préparés à la dégradation du VM

a) Préparation des solutions polluantes du VM

Solution mère : On dissout 10mg du vert de malachite dans 1L de l'eau distillée pour obtenir une concentration de 10mg/L, après une bonne agitation on obtient une solution homogène de couleur vert bleu foncé.

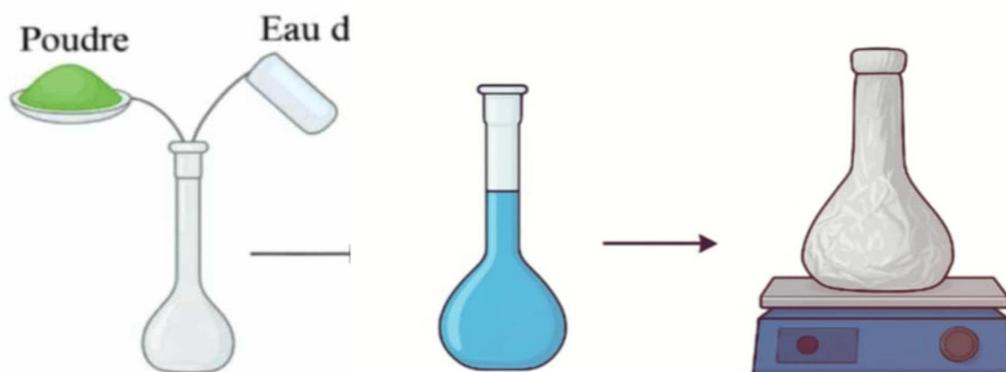


Figure II.8: Préparation solution mère du vert malachite

b) Solution fille :

A partir de solution mère déjà préparées les volumes suivants ont été préparés (20,40, 60, 100ml). Chaque volume de la solution est dilué dans des fioles jaugées jusqu'à (100 ml) Pour obtenir les concentrations des solutions préparées (2, 4, 6 et 10 mol/l).

II.3.5.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de Vert malachite un balayage entre 400 et 700 nm est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de ce colorant, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}).

Une solution mère de concentration de Vert malachite donnée est préparé. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre UV/Visible à $\lambda_{\max}= 617\text{nm}$.

II.3.5.4. Tests photo catalytiques

L'échantillon étudié est mis en suspension dans la solution du colorant VM à une concentration initiale. La suspension est mise dans une chambre noire qui contient une lampe UV. Le mélange est placé sous agitation magnétique et à l'exposition des radiations UV. Des prélèvements des aliquote de 5ml sont faite dans des intervalles du temps bien définis de (10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 jusqu'à 150 min). Après filtration, le filtrat est analysé par spectroscopie UV visible.

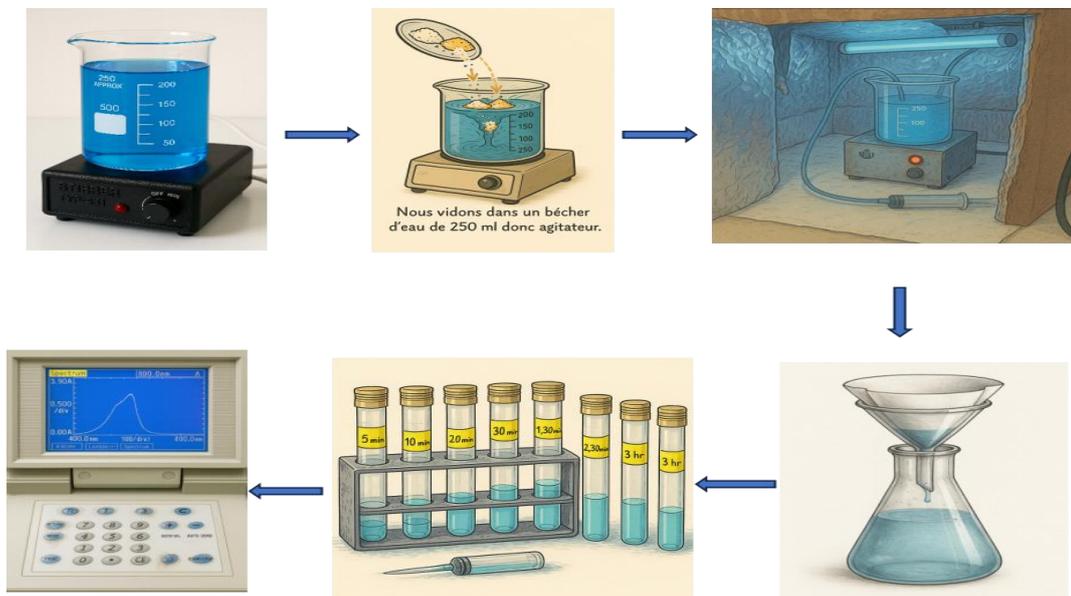
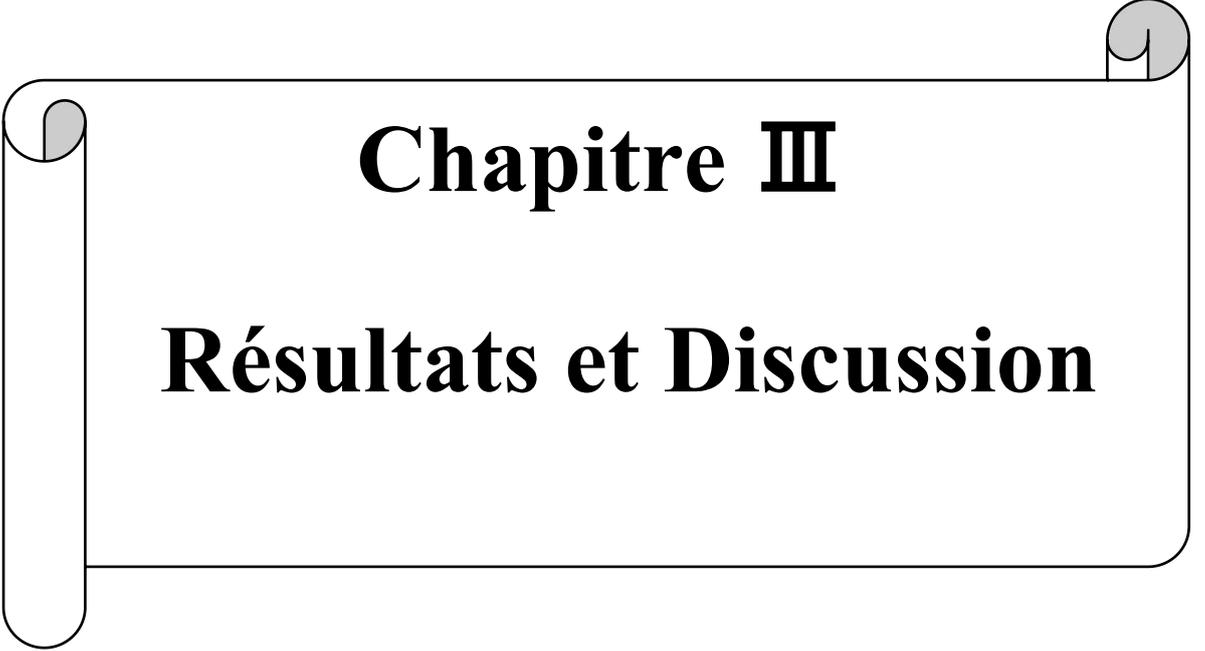


Figure II.9 : Étapes de teste photo catalytique .



Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant la préparation des nanoparticules à base de ZnO et les résultats des tests photo-catalytiques.

Le but de ce travail étant la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO Nps), et en le comparant à l'oxyde de titane commercial en utilisant des techniques de caractérisations telles que la diffraction de rayon X (DRX), spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (FTIR), spectroscopie UV-vis pour confirmer la formation de ces derniers. Dans la suite de ce travail, l'activité photo catalytique des nanoparticules de ZnO dans la dégradation d'un colorant vert malachite est abordée.

III.2. Caractérisation des matériaux préparés

III.2.1. L'analyse spectroscopique infrarouge FTIR

Dans un but de caractériser la composition chimique de nos composites, une série de spectres FTIR a été enregistré. Les fréquences de vibrations caractéristiques ont été déterminées pour chaque échantillon dont la figure III.2 représente le spectre de FTIR pour l'échantillon de ZnO.

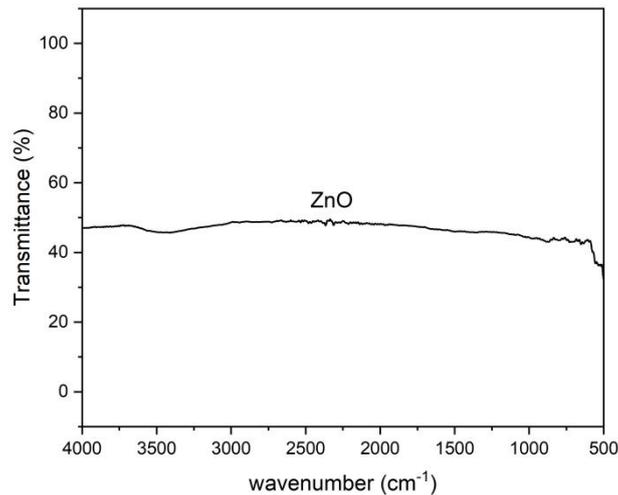


Figure III.1: Spectre IR de ZnO pur

L'analyse FTIR a été effectuée afin de vérifier la liaison métal-oxygène et implication des biomolécules dans la procédure de synthèse. Le spectre obtenu montre un pic intense à 450 cm^{-1} qui correspond à la fréquence d'étirement de Liaison Zn-O. À côté de la bande

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

spécifique au ZnO, les caractéristiques spectrales IR de ZnO peut être observées à 2335 cm^{-1} en raison de l'étirement asymétrique du groupe C–H. Une bande, à 1431 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C=O est observée [110], et une bande de fréquence inférieure à 875 cm^{-1} peut être attribué à S–C l'absorption des composés organiques [111].

La figure III-2 ci-dessous montre un spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour échantillon de TiO_2

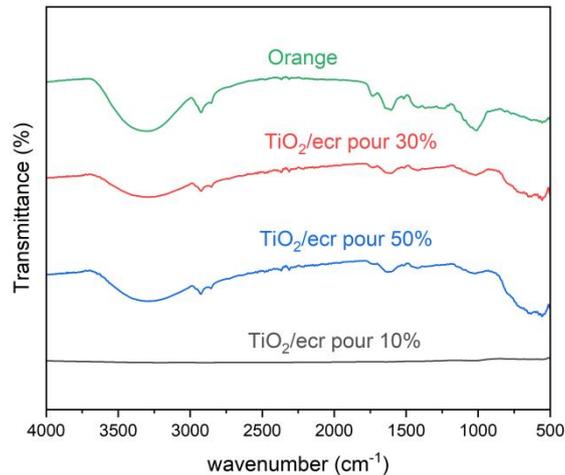


Figure III.2 : Spectre IR du TiO_2/EO à différents taux de dépôt

L'analyse FTIR permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les matériaux, de détecter les interactions chimiques entre les composants TiO_2 et EO, et de suivre les modifications structurales après l'incorporation des nanoparticules.

✓ Pour l'échantillon "Orange" (courbe verte) :

Ce spectre représente l'écorce d'orange brute (EO). Les bandes principales observées sont à :

- 3300 cm^{-1} : vibration O–H (groupes hydroxyles, humidité, cellulose)
- 2900 cm^{-1} : vibration C–H (liaisons aliphatiques)
- $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$: C=O (groupes carbonyles, acides carboxyliques)
- $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$: C–O (alcools, esters)

✓ Échantillons TiO_2/EO à 10 %, 30 % et 50 % (courbes noire, rouge, bleue)

Les mêmes bandes caractéristiques que l'EO, mais atténuées ou modifiées, ce qui indique une interaction entre TiO_2 et la matrice organique. Nouvelles bandes ou renforcement autour de $\sim 600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ associées aux vibrations Ti–O–Ti ou Ti–O–C, caractéristiques de la présence

de TiO₂. Une diminution progressive de l'intensité des bandes organiques en allant de 10 % à 50 %, ce qui suggère un masquage des groupes fonctionnels de l'écorce par le recouvrement de TiO₂.

À 50 %, les bandes du TiO₂ deviennent plus dominantes, montrant une forte présence inorganique.

III.2.2. Diffraction des rayons X

La cristallinité, la phase et la pureté des échantillons préparés ont été déterminée par diffraction des rayons X. Les diffractogramme obtenu sont présentés sur la figure III.3:

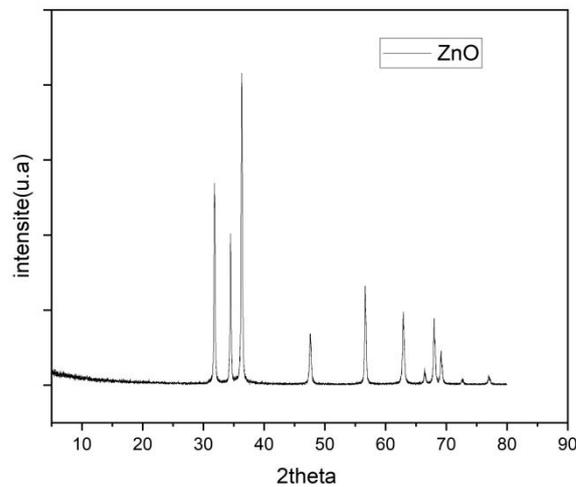


Figure III.3 : Diffractogramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO

Un diffractogramme DRX typique des nanoparticules de ZnO a été obtenu. Neuf pics de réflexion majeurs sont apparus à des valeurs 2 theta de 31.80, 34.41, 36.21, 47.52, 56.53, 62.74, 67.80, 69.11, et 77.46 qui correspondent aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (202) respectivement caractérisant la structure hexagonale ZnO. Tous ces pics des nanoparticules de ZnO peuvent être indexés à la structure (hexagonale) du ZnO de wurtzite (fiche JCPDS n° 36-1451).

Le fait qu'aucun pics d'impuretés caractéristiques telles que Zn (OH)₂ et le sulfate de Zn non hydrolysé indique des nanoparticules de ZnO de haute pureté.

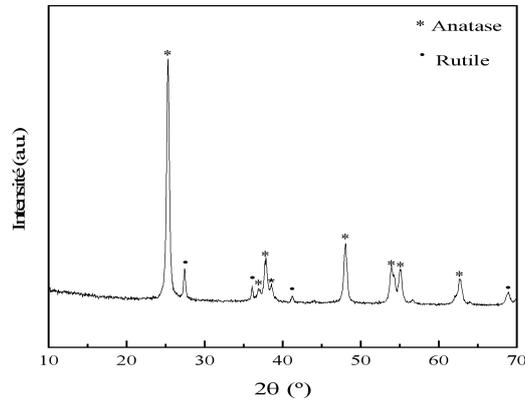


Figure III.4 : Diffractogramme des rayons X des nanoparticules TiO₂ [Boumad et al. 2024]

Le diffractogramme de Rayon X du TiO₂ illustre la présence de deux phases cristallines anatase et rutile, étant la phase dominante celle de l'anatase. Elle plus stable sous irradiation UV

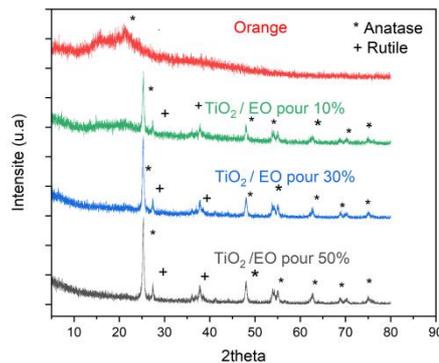


Figure III.5: Diffractogramme des rayons X des nanoparticules des EO et des composite TiO₂/EO.

Le diffractogramme des échantillons TiO₂/EO illustrent clairement l'évolution de la cristallinité et la formation des phases anatase et rutile du TiO₂ dans des composites contenant différents pourcentages de TiO₂/EO (10 %, 30 %, 50 %) en comparaison avec un échantillon "Orange" pur. Le profil de l'échantillon "Orange" seul (courbe rouge) montre une large bande diffuse, typique d'un matériau amorphe, avec absence quasi totale de pics cristallins nets. À partir de l'ajout de 10 % de TiO₂, des pics cristallins apparaissent. La phase anatase, caractérisée par des pics intenses notamment autour de 25°, devient dominante à mesure que la concentration en TiO₂ augmente, tandis que la phase rutile, bien que présente, reste moins marquée mais identifiable autour de 27° et 36°. À 30 % et surtout 50 % de, l'intensité des pics

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

anatase augmente considérablement. L'apparition progressive et croissante de ces deux phases montre que le TiO₂ introduit dans la matrice amorphe agit comme agent cristallin, favorisant la transition vers une structure plus ordonnée, avec un rapport anatase/rutile dépendant de la concentration.

III.2.3 Point de charge nulle (PH_{pzc})

Le point de charge nulle pour les matériaux contenant TiO₂/EO pour (10 %, 30 %, et 50) ont été mesuré. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus

Tableau III.1: Valeur de pH_{pzc} des différents échantillons

Echantillon	TiO ₂	TiO ₂ à 10%	TiO ₂ à 30%	TiOV à 50%
PH pzc	6.6	5.7	6.1	6.5

Les valeurs des points de charge nulle pH pzc se sont avérés se produire approximativement à des valeurs de pH de 6.6, 5,7, 6,1 et 6,5 pour les échantillons TiO₂ et TiO₂/EO à 10, 30 et 50% respectivement. Ces valeurs indiquent une certaine dominance des groupes fonctionnels acides sur la surface. Les valeurs de pH pzc impliquent que la surface est chargée positivement dans la solution jusqu'à ces valeurs de pH, et chargée négativement au-dessus de ces pH.

En tenant compte de la composition de ces échantillons, ces valeurs de pH pzc sont attendues. Les pH pzc des oxydes ont tendance à être basique, ce qui indique que l'ajout des EO a influencé la basicité de surface, plus le taux des EO est élevé, plus le pH pzc diminué. Étant le VM un colorant cationique, alors son adsorption est censée être favorisée lorsque le pH du milieu est supérieur au pH pzc. Connaître le pH pzc permet donc d'optimiser le pH de traitement des eaux.

III.2.3. Application des matériaux dans la dégradation du VM

III.2.3.1. Courbe d'étalonnage

Dans la figure les résultats de la courbe d'étalonnage ont été obtenue à la longueur d'onde maximale d'absorption de (617nm) qui représente les valeurs de l'absorbance en fonction de concentration de colorant vert malachite.

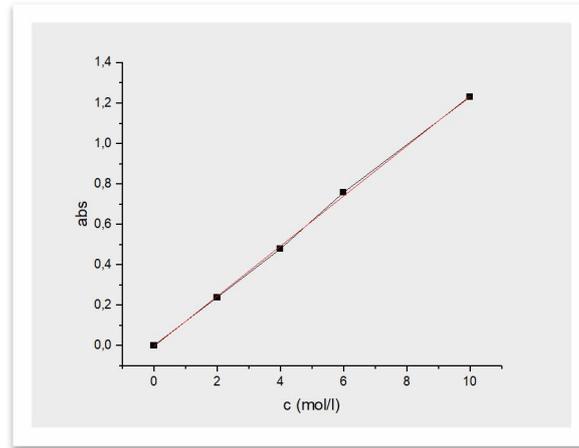


Figure III.6: Courbe d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration

III.2.3.2. Tests photo catalytiques

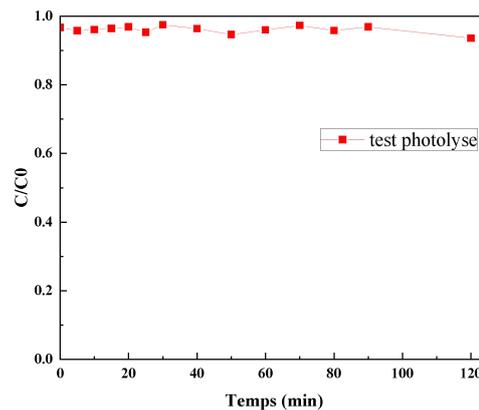


Figure III.7: Test photolyse du vert malachite en absence du photocatalyseur

Le graphe suivant représente le test photolyse ou la solution du vert malachite était soumise à la dégradation sous l'irradiation UV mais en absence du catalyseur afin de vérifier l'effet d'irradiation seul sur le VM

Les graphiques ci-dessous illustrent l'évolution de la concentration relative (C/C_0) et du rendement (R%) en fonction du temps (min), pour différents pourcentages de TiO_2/EO , ainsi que pour le ZnO de ZnO/EO .

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

✓ Pour 10%

TiO₂/EO

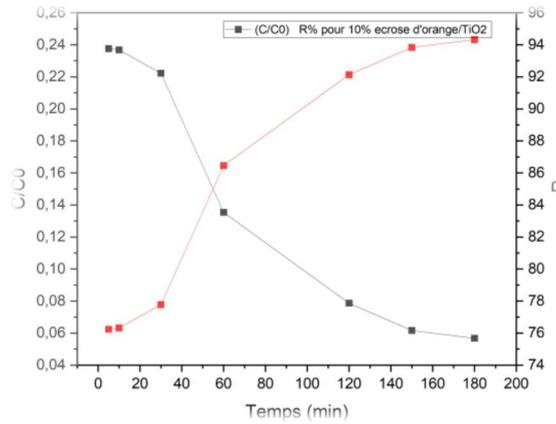
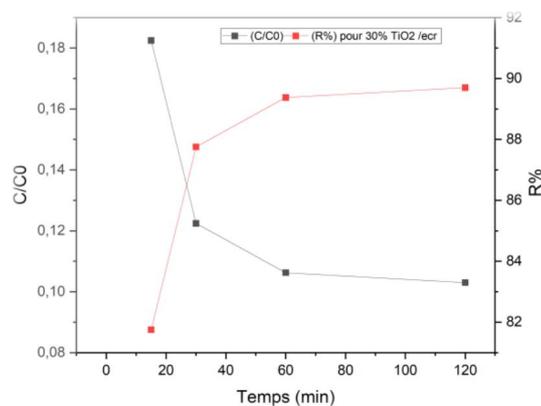


Figure III.8: Variation de C/C_0 et le rendement en fonction du temps

Comme le montre la figure III.8. Une dégradation significative du vert malachite est observée au bout de 180 min.

Un rendement d'environ 94-95% est atteint avec seulement 10% de TiO_2 sur la surface du support. Ce traitement ou dosage est efficace mais demande plus de temps pour atteindre des Rendements élevés. Cela indique ou une plus grande capacité d'adsorption suivie d'une dégradation plus étalée dans le temps.

✓ Pour 30%TiO₂/EO



CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.9: Variation de C/C_0 et le rendement en fonction du temps sur 30%TiO₂/EO

C/C_0 (noir, axe gauche) diminue rapidement au début (jusqu'à 40 minutes), indiquant une vitesse de dégradation diminue autour de 0,11. Le rendement (rouge, axe droit) augmente rapidement jusqu'à 60 minutes pour atteindre ~89%, puis reste presque constant.

Le photocatalyser à 30% de TiO₂ est efficace dans les premières 60 minutes, après cette période l'activité ralentit, probablement en raison de la saturation de surface active ou d'un équilibre atteint dans le système.

✓ Pour 50% (TiO₂/EO)

D'après la figure III.5, C/C_0 diminue progressivement jusqu'à environ 0,06 après 120 min d'irradiation UV. Tandis que le rendement R% augmente de manière continue, atteignant environ 97% pour la même période d'irradiation. L'efficacité du photocatalyser augmente avec 50% de TiO₂. La dégradation est plus lente au début, mais se poursuit de façon plus régulière.

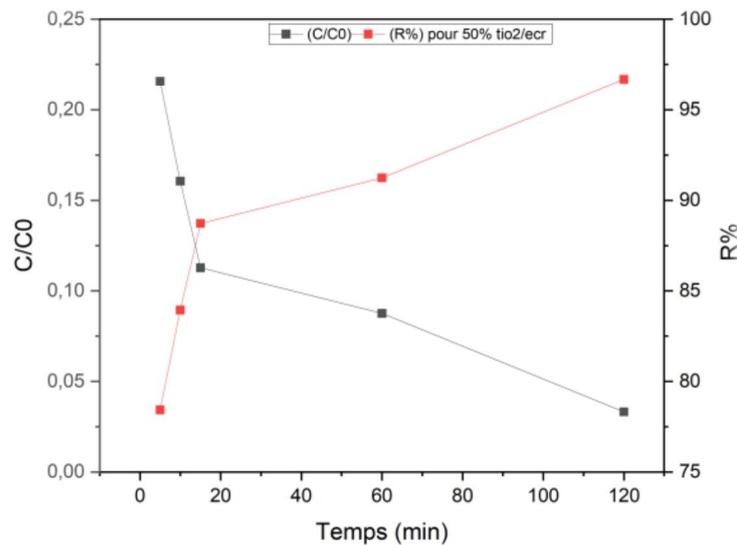


Figure III.10 : Variation de C/C_0 et le rendement en fonction du temps

✓ Pour ZnO pur et (10%et 30%) ZnO/ EO

Les trois graphiques de la figure III.6 représentent l'évolution de la concentration relative (C/C_0) et du rendement de dégradation (R) en fonction du temps (min) pour des catalyseurs à base de ZnO avec différentes concentrations (ZnO pur, ZnO 10 %, et ZnO 30 %).

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

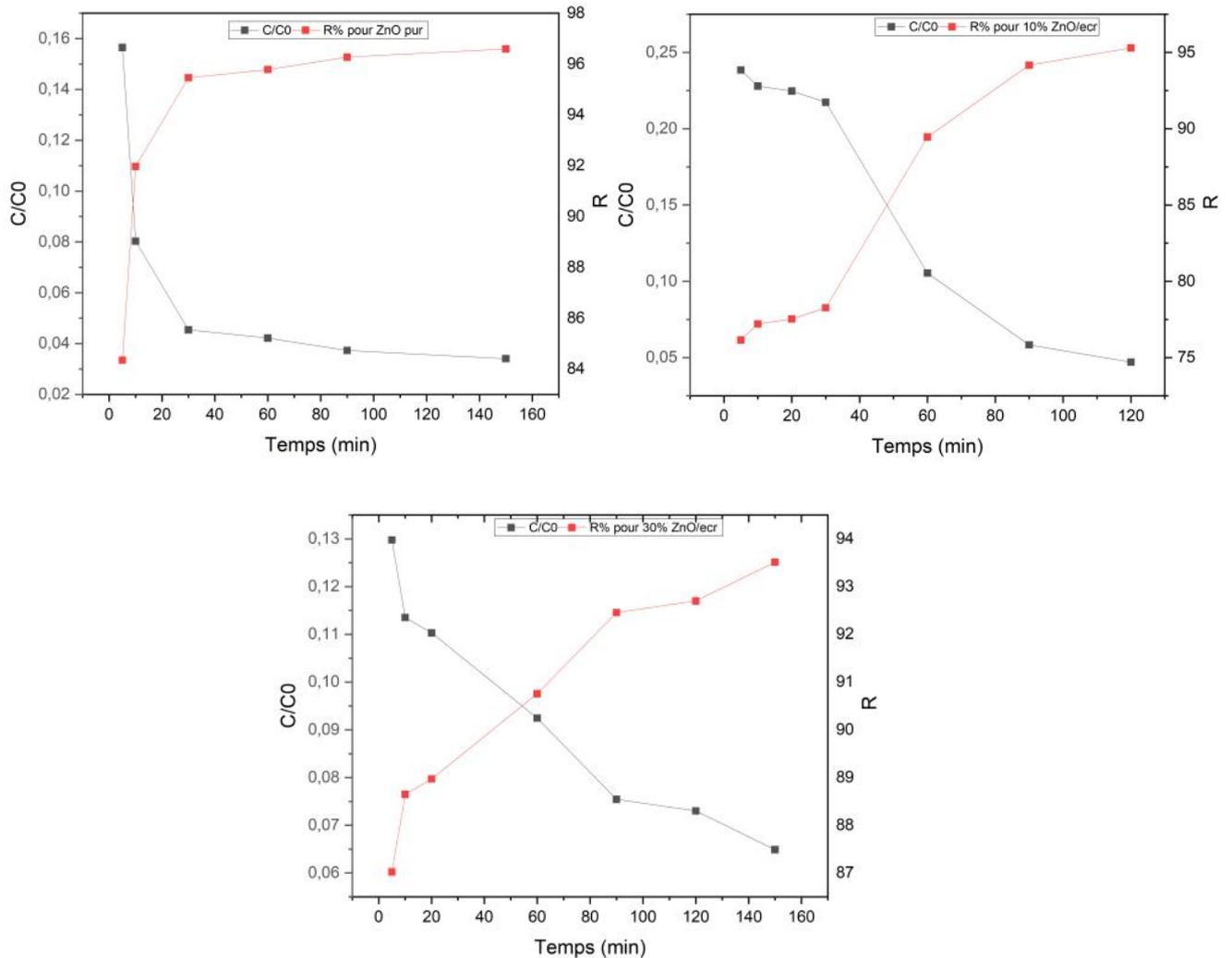


Figure III.11 : l'évolution de la concentration relative (C/C_0) et du rendement de dégradation (R) en fonction du temps (min)

Globalement, plus le pourcentage de ZnO est élevé, plus l'efficacité catalytique semble importante. Dans le premier graphique (ZnO pur), on observe une forte diminution de C/C_0 dès les premières minutes, atteignant une valeur très basse ($\sim 0,035$) après 160 min, ce qui correspond à un rendement élevé ($R \approx 96-97\%$), indiquant une excellente activité photocatalytique. Le deuxième graphique (ZnO 30 %) montre également une diminution de C/C_0 , mais plus lente, avec un rendement qui plafonne autour de 93–94 %. Enfin, les résultats troisième graphique (ZnO 10 %) indiquent une performance plus faible avec une concentration résiduelle en polluant reste relativement (C/C_0) demeurant au-dessus de 0,07 même après 120 min de traitement avec un rendement final autour de 96 %, mais atteint beaucoup plus lentement. En résumé, plus la concentration en ZnO est élevée, plus la dégradation du polluant est rapide et efficace. ZnO pur est le catalyseur le plus performant,

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

suivi par ZnO 30 %, puis ZnO 10 %. Cela démontre une forte corrélation entre la teneur en ZnO et la capacité catalytique.

En comparant entre le ZnO et le TiO₂, on remarque que le ZnO présente une meilleure activité photocatalytique. Cela peut être due à sa faible bande interdite par rapport à celle du TiO₂. Il convient également de souligner qu'à un taux de 10%, un rendement de dégradation important a été obtenu proche de celui du ZnO ou TiO₂ pure. Cela signifie que la dispersion des nanoparticules sur la surface du support polymérique des écorces d'orange a amélioré son activité en augmentant la surface de contact photocatalyseur/ polluant et évitant la formation des agglomérats.

CONCLUSION

Le but de ce travail est la valorisation des écorces d'orange (EO) en tant que support pour des nanoparticules, et leur application dans la dégradation de polluants organiques.

Des nanoparticules de ZnO ont été synthétisées et des composites (oxyde/EO) à différents taux d'oxyde dopé sur le support d'écorces d'orange ont été préparé par imprégnation sec. Le ZnO et TiO₂ ont été utilisé à titre comparatif. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et mesure du point de charge nulle (pHpzc).

Les diffractogramme RX ont confirmé la formation du ZnO, tandis que les analyses FTIR ont mis en évidence l'interaction entre les nanoparticules et la matrice organique. Les matériaux synthétisés ont été soumis à des tests visant à évaluer leur efficacité dans l'élimination du vert de malachite (VM), en utilisant la photocatalyse sous irradiation UV comme méthode de dégradation, comparée à un simple procédé d'adsorption.

Les résultats ont montré une efficacité notable, avec un taux d'élimination élevé allant jusqu'à 97 et 95% pour tous les échantillons, démontrent clairement l'efficacité des composites ZnO/EO et TiO₂/EO en tant que matériaux photo catalytiques écologiques adaptés à la dépollution des eaux.

Pour la suite de travail, il serait pertinent de réaliser des caractérisations complémentaires, telles que l'analyse BET et la microscopie électronique à balayage (MEB), afin de mieux voir la dispersion des nanoparticules sur la surface des écorces d'orange.

Également, essayer L'utilisation alternative de matrices polymériques différentes en tant que support de ces nanoparticules dans l'élimination des polluants organiques et pharmaceutiques.

Références bibliographiques

- [1] D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université MENTOURI, Constantine, 2012, pp.5-6.
- [2] : Qi, H. ; Zhang, C. Organic nanoparticles for electrogenerated chemiluminescence assay. *Curr. Opin. Electrochem.* 2022, 34, 101023. [CrossRef]
- [3] : Esakkimuthu, T. ; Sivakumar, D. ; Akila, S. Application of nanoparticles in waste water treatment. *Pollut. Res.* 2008, 33, 567–571.
- [4] : Niravkumar, R. Bhushan, S. Nanopreparations to overcome multi drug resistance in cancer. NIH, 2013
- [5] : Bouafia, S. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. *Journal de Recherche et Développement*, n° 20, (2011), p 6-7.
- [6] : Chauvel R., (2018). Application des nanoparticules d'argent en thérapeutique. Thèse de doctorat en pharmacie. Faculté de pharmacie université claud bernard lyon 1, 105p.
- [7] : Khan, Ibrahim, Saeed, K., Khan, Idrees, 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* 12, 908–931.
- [8] : A. de l'Afset, R.d.E. Collective, Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la Population générale et pour l'environnement, *La Doc. Fr.* 3 (2010) 36-37
- [9] : Kumbhar, P. Suprakas, S. Andrey L. Stepanov. Optical Properties of Nanoparticles And Nano composites. *Journal of Nanomatériaux*, 2014.
- [10] : M. Alexandre WALLARD, « L'industrie des Nanoparticules dans le domaine de la santé » Mémoire de master, Université de Lille 2, faculté Ingénierie et Management de la Santé (ILIS) Master Ingénierie de la Santé, (2018).
- [11] : R.J. Aitken., K.S. Creely., C.L. Tran., Nanoparticles: An occupational hygiene review, Research Report 274, Health & Safety Executive (2004).
- [12] : Jean-Marie SURZUR, (2020) « SYNTHÈSE CHIMIQUE », *Encyclopædia Universalis* [En ligne], consulté le 31 mai. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/synthese-chimique>.
- [13] R. Perrin, J. P Scharff, Chimie industrielle, Dunod, 2ème Ed (1999).

- [14] N. Zerdoumi, « Elaboration de composites à base de PEBD : Etude des effets du taux de charges et des interactions à l'interface », mémoire de master, UNIVERSITE FERHAT
- [15] disponible sur le site :<http://dspace.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf> (10/6/2019). ABBAS, SETIF Algérie(2015).
- [16] P. Combette, I. Ernault, Physique des polymères : Tome I Structure, fabrication, emplo
- [17] M. Dupeux, Aide-mémoire Science des matériaux, Editions Dunod, (2004).
- [18] C. Paris, Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- i.Collection enseignement des sciences (2005).
- [19] A. Elkaïem, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, Thèse de doctorat, département de physique, Université MENTOURI, CONSTANTINE, 2015, pp. 12-13.
- [20] : T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticules, 1,2009,58-60.
- [21] : Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, et al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," Journal of applied physics, vol. 98, p. 11, 2005.
- [22]: S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters," Physical Review B, vol. 58, p. 14102, 1998.
- [23]: A. J. Skinner and J. P. LaFemina, "Surface atomic and electronic structure of ZnO poly
- [24] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, and A. Wang, "Effect of aging time of ZnO sol on the morphs," Physical Review B, vol. 45, p. 3557, 1992.
- [25] BENSMAIN Fatima « Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau » : Thèse master, Université de Tlemcen.2015.
- [26] Sanchez-Pescador R, Brown JT, Roberts M, Urdea MS (février 1988). "La séquence nucléotidique du déterminant de résistance à la tétracycline tetM d'Urea plasma urealyticum" . Recherche sur les acides nucléiques . 16 (3): 1216–7. doi : 10.1093 / nar / 16.3.1216 . PMC 334766 . PMID 3344217 .

- [27] Ambica Dhatu Private Limited. Applications de ZnO. Archivé le 19 décembre 2019 à la date d'accès à Wayback Machine le 25 janvier 2009.8
- [28] Dioxyde de titane. Mis à jour en 2024. https://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_titane
- [29] European Chemicals Agency (ECHA). Substance Information -Titanium dioxide. Consulté en mai 2025.
- [30] International Agency for Research on Cancer (IARC). Titanium Dioxide. IARC Monographs Volume 93, 2024.
- [31] M. Mohamad, B. U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, and R. Hussain, "A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs," Mater. Sci. Semicond. Process., vol. 31, pp. 405–414, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.027.
- [32] A. Khataee et G. A. Mansoori, «Nanostructured Titanium Dioxide Materials Properties, preparation and Applications », World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, (1997).
- [33] Joseph R. Smith, "TiO₂ Structures," University of Colorado, 2020. [http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/TiO₂.html](http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/TiO2.html) (accessed Jun. 10, 2022).
- [34] F. Houzé, "Le dioxyde de titane, une céramique semi-conductrice d'avenir," CultureSciences-Chimie, ENS Paris, 2015.
- [35] "Propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane et ses applications," Clicours.
- [36] "First principles study of optical properties of Ni- and Pd-doped TiO₂ as visible light catalyst," Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2023.
- [37] "Polymorphes de dioxyde de titane : Rutile vs. Anatase," Stanford Advanced Materials.
- [38] Technavio Research (2024). "Titanium Dioxide Market size to grow by USD 7723.4 million between 2024-2028." Technavio Research. Lien
- [39] Health.com (2024). "You're probably eating sunscreen: This common cosmetic ingredient is used as a food additive." lien
- [40] Liu, Y., Dai, X., Li, J., Cheng, S., Zhang, J., & Ma, Y. (2024). "Recent progress in TiO₂-biochar-based photocatalysts for water contaminants treatment: strategies to improve photocatalytic performance." RSC Advances, 14, 478-491. Lien

- [41] PW Consulting (2024). "Worldwide Photocatalytic Titanium Dioxide Market Research 2024 by Type, Application, Participants, and Countries, Forecast to 2030." Lien
- [42] Khalfaoui. A, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université Mentouri De Constantine Faculté Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle, (2012).
- [43] Didier Gaujous, 1999. La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire (2ème éd.) revue et augmentée Relié. Paris.
- [44] D. Memento, (1984). Technique de l'eau. 7e Edition Dunod, Paris (France).
- [45] Boudjelal Djoudi. H, pollution de l'oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Thèses ing, tatho des écosystèmes universitaires, Sétif.2008. 6-13p.
- [46] Olivier. A, Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [47] Georgacakis, D. Dalis, D. « Controlled anaerobic digestion of settled olive oil wastewater », Bio resource technol, 46 (3), 1993, 221–226p.
- [48] MEBARKI.B. Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire. Thèse de doctorat : Génie Climatique. Université de Constantine, 2017, 161p
- [49] SREEREMYA S. Adsorption-Review. International Journal of Advance Research and Development. 2017, Volume2, N°2, p1-4. Disponible : sur <www.ijarnd.com>.
- [50] Yahiaoui Y, Idir F, Senhadji O, Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée, s.l. : Université Abderrahmane Mira, 2017.
- [51] Benmakhlouf T, Bouiche M, Benkhodj-Graba Z. Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie).
- [52] YAHIAOUI N (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45.

[53] NAIT MERZOUG N (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, pp : 50.

[54] AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all.(2014).

Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) :1927-1939.

[55] FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A (2015). Etude cinétique et Thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater. Environ. Sci. 6 (11): 3295-3306.

[56] BOULKRAH H (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents Adsorbants. Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, pp:51-53.

[57] Khan, Ibrahim, Saeed, K., Khan, Idrees, 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arabian Journal of Chemistry 12, 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>

[58] Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc (ZnO) pour la Photodégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S Lazaar M, Baddou H, Wang X, Université de Montpellier 2016-2017.

[59] Mills A., and Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. 1997.

[60] Herrmann J.M., Pichat P. Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, 217-250. 1989.

[61] Thema, F., et al., Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. Materials Letters, 2015. 161: p. 124-127.

[62] Peral, J., Domènech, X., & Ollis, D. F. (1997). Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. Journal of Chemical Technology

&Biotechnology : International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 70(2), 117-140.

[63] etude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industries par les Procédés photocatalytiques en présence de (UV-ZnO).

[64] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/10-Herrmann%20-mep-Cor-V.pdf. (07-06-15).

[65] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Culture et technique, Nantes, 1993.

[66] H. Djelal, M. Rigail, L. Boyer, Les effluents industriels et leur traitement, Management & Avenir : (2008) 275–288.

[67] Khalifaoui. A, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université Mentouri De Constantine Faculté Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle, (2012).

[68] Marzec A., The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer Composites (2014).

[69] K. Porkodi, K. Vasanth Kumarb, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 311.

[70] M. Alexandre WALLARD, « L'industrie des Nanoparticules dans le domaine de la santé » Mémoire de master, Université de Lille 2, faculté Ingénierie et Management de la Santé (ILIS) Master Ingénierie de la Santé, (2018).

[71] Behera, J., 2009. Synthesis and Characterizations of ZnO Mémoire de Mastère:Département of physics National Institute of technology,ROURKELA,ORISSA,INDIA.p10.