



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف
Université Chadli Bendjedid – El Tarf
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

*Étude de l'efficacité photocatalytique pour la
dégradation des polluants organiques en solution
aqueuse*

Présenté par:

Mira Hayette

Devant le Jury :

Dr. Aitbara Adel	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Président
Dr. Belaidi ouafa	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Encadrant
Dr. Saaidia samia	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Co-Encadrant
Dr. Sassane Amina	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examineur

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à **Mme Belaidi Ouafa**, mon encadrante, pour sa précieuse orientation, sa disponibilité, ses conseils avisés et son encadrement tout au long de ce travail.*

*Je remercie également **Mme Youbi Asma**, pour sa disponibilité, et ses conseils scientifiques qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire*

*Je remercie également **Mme Saaidia Samia**, ma co-encadrante, pour son accompagnement, ses encouragements, et ses conseils scientifiques qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier particulièrement les membres de jury **Dr Aitara Adel** et **Dr Sassane Amina** pour avoir accepté examiner ce travail.*

Je tiens à remercier particulièrement le laboratoire de l'université de el taref pour m'avoir permis de réaliser les analyses nécessaires à ce travail dans d'excellentes conditions.

Je tiens à remercier particulièrement le laboratoire de traitement des eaux de maksna pour m'avoir permis de réaliser les analyses nécessaires à ce travail dans d'excellentes conditions.

Je remercie mes parents pour leur aide, leur compréhension, leur soutien, et leurs prières tout au long du cursus scolaire et universitaire, ainsi que pour leurs encouragements sans cesse.

Enfin, j'adresse un merci particulier à toute ma promotion de chimie analytique, avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.

Encore une fois de plus, merci.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents, qui m'ont tout donné, qui ont toujours veillé à ce que je ne manque de rien. Pour leurs efforts, leur présence, leur soutien et leur amour inconditionnel.

J'espère qu'un jour, je pourrai leur rendre ne serait-ce qu'une partie de ce qu'ils ont fait pour moi.

Que Dieu leur accorde bonheur et longue vie.

Je dédie également ce travail à mes frères et sœurs, à toute ma famille, à mes amis,

et à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Ce travail examine la dégradation photocatalytique du vert de malachite (VM) en solution aqueuse à l'aide de nanomatériaux synthétisés par voie verte : du ZnO biosynthétisé et des nanocomposites CuO-ZnO (7, 9 et 11% CuO), comparés à du ZnO commercial. Les analyses de diffraction des rayons X ont confirmé la pureté et les phases cristallines des matériaux obtenus. Alors que la photolyse directe ne détruit que 6,8% du colorant après 2 heures, l'application des photocatalyseurs améliore considérablement le procédé. Les conditions optimales pour le ZnO biosynthétisé 0,5 g/l de catalyseur, pH 9, 40°C et 1 mM de H₂O₂ ont permis d'atteindre 90% de dégradation. Le nanocomposite CuO-ZnO à 11% de CuO a manifesté la meilleure performance, atteignant un taux de dégradation maximal de 96%. Ce rendement supérieur s'explique par l'effet de synergie de l'hétérojonction CuO-ZnO, qui limite la recombinaison des charges photogénérées. L'étude démontre la supériorité des catalyseurs issus de la synthèse verte sur le ZnO commercial, ainsi que leur excellente stabilité après plusieurs cycles d'utilisation.

Mots clés : Photocatalyse ; vert de malachite; ZnO biosynthésé; CuO/ZnO nanocomposites; dégradation.

Abstract

This work investigates the photocatalytic degradation of malachite green (MG) in aqueous solution using green-synthesized nanomaterials—specifically, biosynthesized ZnO and CuO-ZnO nanocomposites (containing 7%, 9%, and 11% CuO)—in comparison with commercial ZnO. X-ray diffraction analysis confirmed the purity and crystalline phases of the synthesized materials. While direct photolysis degraded only 6.8% of the dye after 2 hours, the use of these photocatalysts significantly enhanced the process. Optimal conditions for the biosynthesized ZnO—0.5 g/L catalyst dosage, pH 9, 40°C, and 1 mM H₂O₂—resulted in 90% degradation. The CuO-ZnO nanocomposite with 11% CuO exhibited the best performance, achieving a maximum degradation rate of 96%. This superior efficiency is attributed to the synergistic effect of the CuO-ZnO heterojunction, which limits the recombination of photogenerated charges. The study demonstrates the superiority of green-synthesized catalysts over commercial ZnO, as well as their excellent stability across multiple usage cycles.

Keywords: Photocatalysis malachite green; biosynthesized ZnO; CuO-ZnO nanocomposite; Degradation.

المخلص

تبحث هذه الدراسة في عملية التحلل الضوئي التحفيزي لصبغة "الملكييت الأخضر" في المحاليل المائية باستخدام مواد نانوية مُصنَّعة بطرق خضراء (صديقة للبيئة) — وتحديدًا أكسيد الزنك المُصنَّع حيويًا والمركبات النانوية الهجينة من ذلك مقارنةً بأكسيد الزنك التجاري (CuO) بنسب 7% و 9% و 11% من CuO-ZnO أكسيد النحاس وأكسيد الزنك

نقاء المواد المُصنَّعة وطبيعتها البلورية. وفي حين لم تتجاوز XR (الزنك التجاري). وقد أكد تحليل حيود الأشعة السينية نسبة تحلل الصبغة 6.8% عند استخدام التحلل الضوئي المباشر بعد ساعتين، أدى استخدام هذه المحفزات الضوئية إلى تعزيز العملية بشكل ملحوظ. وقد أدت الظروف المثلى لاستخدام أكسيد الزنك المُصنَّع حيويًا — المتمثلة في جرعة محفز تساوي 9، ودرجة حرارة 40 درجة مئوية، وتركيز 1 ميلي مولار من بيروكسيد pH قدرها 0.5 جم/لتر، ودرجة حموضة المحتوي على 11% CuO-ZnO) — إلى تحقيق نسبة تحلل بلغت 90%. وسجل المركب النانوي (H₂O₂ الهيدروجين أفضل أداء، حيث حقق أقصى معدل تحلل بنسبة 96%. وتُعزى هذه الكفاءة العالية إلى التأثير التآزري للوصلة CuO من ، مما يحد من إعادة اتحاد الشحنات المتولدة ضوئياً. وتُظهر الدراسة ZnO و CuO) بين heterojunction غير المتجانسة تفوق المحفزات المُصنَّعة بطرق خضراء على أكسيد الزنك التجاري، فضلاً عن تمتعها باستقرار ممتاز عبر دورات استخدام متعددة.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، المالاخيت الأخضر، أكسيد الزنك النانوية، ومواد مركبة من أكسيد الزنك وأكسيد النحاس، التحلل .

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de figure	Page
I.1	L'origine des colorants naturels	4
I.2	Structure d'un colorant azoïque	5
I.3	Structure d'un colorant anthraquinonique	6
I.4	Structure d'un colorant triphénylméthane	6
I.5	Structure d'un colorant indigoïde	7
I.6	Structure d'un colorant xanthène	7
I.7	Structure d'un colorant nitré	8
I.8	Structure d'un colorant phtalocyanines	8
I.9	Structure d'un colorant anionique	9
I.10	Structure d'un colorant basique	9
I.11	Structure d'un colorant Azoïque insoluble	10
I.12	Structure d'un colorant de cuve	10
I.13	Structure d'un colorant direct	11
I.14	Structure d'un colorant mordant	11
I.15	Structure chimique de vert de malachite.	13
I.16	Les différents procédés d'oxydation avancée	14
I.17	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo catalytique.	17
I.18	Domaines d'applications de la photocatalyse	18
I.19	Structure Structures cristallines possible du ZnO	19
II.1	Préparation de la solution de vert de malachite	24
II.2	Préparation de l'extrait végétale	25
II.3	Synthèse de ZnO	26
II.4	Synthèse des nanocomposites ZnO/CuO	27
II.5	Montage expérimental de la photolyse	29
II.6	Montage expérimental de la photocatalyse hétérogène	29
II.7	Montage expérimental de la photocatalyse avec lampe Led	31

II.8	Montage expérimental de dégradation du vert de malachite sous irradiation solaire	32
II.9	Spectrophotomètre UV/Visible	32
II.10	pH mètre	33
II.11	Balance analytique	33
II.12	Agitateur magnétique	34
II.13	Lampe UV	34
II.14	Lampe Led	35
II.15	Un filtre seringue	35
II.16	Une étuve	36
II.17	Centrifugeuse	36
II.18	Four à moufle	37
II.19	Drx	37
III.1	Spectre du Ver de malachite	38
III.2	Courbe d'étalonnage du VM	39
III.3.	Spectres DRX du ZnO et des nanocomposites CuO-ZnO contenant 7 %, 9 % et 11 % de CuO	39
III.4.	Détermination du point de charge nulle (pHPZC) de ZnO NPs.	41
III.5.	Détermination du point de charge nulle (pHPZC) de ZnO NCs.	42
III.6	Effet de la photolyse directe du [VM] à concentration 50 mg/l	43
III.7	Effet de la dose du catalyseur ZnO sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV	43
III.8	Effet du pH sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO NPs	44
III.9	Effet de la concentration du [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO NPs	45
III.10	Effet de la température sous irradiation UV en présence de ZnO NPs	46
III.11	Effet de la concentration de [H ₂ O ₂] sous irradiation UV en présence de ZnO NPs	48

III.12	Effet de la lumière sur photodégradation du [VM] en présence de ZnO NPs	50
III.13	Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation du [VM] en présence de ZnO NPs	50
III.14	Effet des du pourcentage de CuO sur l'activité photocatalytique	52
III.15	Effet de la dose du catalyseur ZnO NCs sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV	53
III.16	Effet de PH du catalyseur ZnO NCs sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV	54
III.17	Effet de la concentration du [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO NCs	55
III.18	Effet de la température sous irradiation UV en présence de ZnO NCs	56
III.19	Effet de la concentration de [H ₂ O ₂] sous irradiation UV en présence de ZNO NCs	58
III.20	Effet de la lumière sur photodégradation du [VM] en présence de ZNO NCs	59
III.21	Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation du [VM] en présence de ZnO NCs	60
III.22	Effet de la dose du catalyseur ZnO commercial sous irradiation UV	61
III.23	Effet du pH de la solution sous irradiation UV en présence de ZnO commercial	62
III.24	Effet de concentration de [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO commercial	64
III.25	L'effet de la température sous irradiation UV en présence de ZnO commercial	65
III.26	Effet la concentration de [H ₂ O ₂] sous irradiation UV en présence de ZnO commercial	66
III.27	Effet de la lumière sur la photodégradation du [VM] en présence de ZnO Commercial	68
III.28	Étude comparative des performances photocatalytiques du ZnO	68

	commercial et du ZnO sous irradiation UV.	
--	---	--

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre de tableau	Page
I.1	Les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	3
I.2	Les propriétés physico-chimiques de verte malachite	13
II.1	Représentation les principaux réactifs utilisés	23

Liste de symboles et abréviations

DCO	Demande chimique en oxygène
VM	vert de malachite
POA	Procédés d'oxydation avancés
E°	Potentiel standard rédox en Volt
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
UV	Ultra-violet
e ⁻	Electron
h ⁺	Trou positif
ΔE	Gap énergétique
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
m _{opt}	Masse optimale
C ₀	Concentration initiale en réactif
I	Intensité lumineuse
r	Vitesse de réaction
C _t	Concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).
T	Le Taux
ZNO	oxyde de zinc
A	Absorbance
λ_{max}	Longueurs d'onde maximale
g/l	Gramme/Litre
Ccat	Concentration de dose d'un catalysuer
M	Mol/litre
PCN(pzc)	Point de charge nulle

SOMMAIRE

Remerciements	I
Dédicace	II
Résumé	III
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	IX
Liste de symboles et abréviations	IX
Sommaire	IX

Introduction générale	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
I.1.Généralité sur les colorants	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Définition	3
I.1.3. Historique des colorants	4
I.1.4. Classification des colorants	4
I.1.4.1. Les colorants naturels	4
I.1.4.2. Les colorants synthétiques	5
I.1.4.3. Classification chimique	5
I.1.4.3.1. Les colorants azoïques	5
I.1.4.3.2. Les colorants anthraquinoniques	5
I.1.4.3.3. Les colorants triphénylméthanes	6
I.1.4.3.4. Les colorants indigoïdes	6
I.1.4.3.5. Les colorants xanthènes	7
I.1.4.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés	7
I.1.4.3.7. Les phtalocyanines	8
I.1.4.4. Classification tinctoriale	8
I.1.4.4.1. Les colorants acide ou anionique	8
I.1.4.4.2. Les colorants cationiques ou basiques	9
I.1.4.4.3. Les colorants azoïques insolubles	9
I.1.4.4.4. Les colorants de cuve	10
I.1.4.4.5. Les colorants directs	11
I.1.4.4.6. Les colorants à mordantes	11
I.1.5. Application des colorants	11

I.1.6. Toxicités et les impacts environnemental	12
I.1.6.1. Sur la santé humaine	12
I.1.6.2. Sur l'environnement	12
I.1.7. Colorant étudié	12
I.1.7.1. définition	12
I.1.7.2. Propriétés physico-chimiques du VM	13
I.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)	14
I.2.1. Définition	14
I.2.2. Les différents procédés d'oxydation avancée	14
I.2.3. La photocatalyse hétérogène	15
I.2.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène	15
I.2.3.2. Paramètres influençant l'activité photo catalytique	16
I.2.3.3. Applications spécifiques à la photocatalyse	18
I.2.3.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	18
I.3. oxyde de zinc (ZNO)	19
I.3.1. Structure de l'oxyde de zinc	19
I.3.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO)	19
I.3.3. l'application de ZNO	21
I.4. Conclusion	21
Chapitre II : Matériels et Méthode	23
II.1. Produits chimiques	23
II.1.1. Réactifs	24
II.2. Préparation des solutions	24
II.2.1. Préparation de la solution de vert de malachite	24
II.2.2. Synthèse Préparation de l'extrait végétal	25
II.2.3. Synthèse de ZnO	26
II.2.4. Synthèse des nanocomposites ZnO/CuO	27
II.2.5. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)	27
II.2.6. Détermination du point de charge nulle	28
II.2.7. Test de réutilisabilité	28
II.3. Montage expérimental et protocole	28
II.3.1. La photolyse	29
II.3.2. Réacteur photocatalytique	

II.3.3. La photocatalyse avec lampe Led	30
II.3.4. Dégradation du vert de malachite sous irradiation solaire	31
II.4. Matériels utilisés	32
II.4.1. Spectrophotométrie UV/Visible	32
II.4.2. Mesure de pH	32
II.4.3. Balance analytique	33
II.4.4. Agitateur magnétique	34
II.4.5. Lampe UV	34
II.4.6. Lampe Led	35
II.4.7. Filtre seringue	35
II.4.8. Une étuve	35
II.4.9. Centrifugeuse	36
II.4.10. Four à moufle	36
II.4.11. Drx	37
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1. Etude spectrale du vert de malachite (VM)	38
III.1.1. Spectre d'absorption du VM	38
III.1.2. Courbe d'étalonnage de VM	38
III.1.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)	39
III.1.4. Détermination du point de charge null (pHPZC) ZnO NPs	40
III.1.5. pH au point de charge null (pHpzc) du nanocomposite CuO–ZnO	41
III.2. Etude de la dégradation photocatalytique du (VM) par le ZNO biosynthétisé	42
III.2.1. Photolyse directe du colorant du VM	42
III.2.2. Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation du VM	43
III.2.2.1. Effet de la dose du catalyseur	43
III.2.2.2. Effet du pH initial de la solution	44
III.2.2.3. Effet de la concentration initiale du [VM] ₀	45
III.2.2.4. Effet de la température sur la dégradation du VM	46
III.2.2.5. Effet de la concentration initiale de [H ₂ O ₂]	47
III.2.2.6. Effet de la source lumineuse sur la photodégradation du VM	48
III.2.2.7. Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation	50
III.3. Effet du pourcentage de CuO sur l'activité photocatalytique du nanocomposite	

CuO–ZnO	51
III.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation du VM par le nanocomposite CuO–ZnO (11%)	52
III.3.1.1. Effet de la dose du catalyseur	53
III.3.1.2. Effet du pH initial de la solution	54
III.3.1.3. Effet de la concentration de [VM] ₀	55
III.3.1.4. Effet de la température sur la dégradation du VM	56
III.3.1.5. Effet de la concentration initiale de [H ₂ O ₂]	57
III.3.1.6. Effet de la source lumineuse sur la photodégradation du VM	58
III.3.1.7. Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation	59
III.4. Etude de la dégradation photocatalytique du VM par le ZnO commercial	60
III.4.1. Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation du VM	60
III.4.1.2. Effet de la dose du catalyseur	60
III.4.1.2. Effet du pH initial de la solution	62
III.4.1.3. Effet de la concentration de VM	63
III.4.1.4. Effet de la température sur la dégradation du VM	65
III.4.1.5. Effet de la concentration de [H ₂ O ₂]	66
III.4.1.6. Effet de la source lumineuse sur la photodégradation du VM en présence de ZnO commercial	67
III.5. Comparaison de l'activité photocatalytique du ZnO biosynthétisé et du ZnO commerciale	68
Conclusion générale	
Référence bibliographique	70
	72

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource naturelle indispensable au maintien de la vie sur notre planète. Elle joue un rôle fondamental dans le développement des êtres vivants, qu'il s'agisse des humains, des animaux, des végétaux ou des micro-organismes. En outre, elle intervient dans la plupart des mécanismes biologiques et écologiques qui assurent l'équilibre de la biosphère [1].

Au cours des dernières décennies, l'intensification des activités industrielles et agricoles a engendré une dégradation croissante de l'environnement et a suscité de nombreuses préoccupations en matière de santé publique [2,3]. Parmi les secteurs industriels les plus polluants figure l'industrie textile, qui utilise d'importantes quantités de colorants synthétiques susceptibles de contaminer les milieux naturels [4].

À l'échelle mondiale, la production annuelle de colorants synthétiques dépasse plusieurs centaines de milliers de tonnes. Ces composés sont largement employés dans les industries du textile, du cuir, des peintures, des matières plastiques, des cosmétiques, de l'agroalimentaire ainsi que dans la fabrication de produits électroniques. Une proportion importante de ces substances est rejetée dans l'environnement au cours des étapes de production et de transformation, contribuant ainsi de manière significative à la pollution des ressources hydriques. On estime que près de 20 % de la contamination des eaux est liée aux rejets de colorants industriels [5]. Face à cette situation, l'élimination de la couleur et de la toxicité des effluents industriels est devenue un enjeu environnemental majeur [6].

La présence de ces colorants dans les écosystèmes aquatiques peut provoquer de graves conséquences sur les organismes vivants. Leur exposition prolongée à ces substances peut entraîner des perturbations biologiques, une diminution de l'espérance de vie, des anomalies génétiques chez la descendance ainsi qu'une augmentation du risque de développement de maladies cancéreuses. Les effets néfastes de ces polluants ne se limitent pas à la faune et à la flore aquatiques ; ils peuvent également atteindre l'être humain par le biais de la chaîne alimentaire lors de la consommation de poissons, de légumes ou d'autres produits contaminés [7].

Dans ce contexte, les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA) ont connu un développement remarquable au cours des vingt dernières années en tant que méthodes performantes pour le traitement des eaux polluées. Ces procédés sont particulièrement efficaces pour la destruction

des composés organiques réfractaires aux traitements conventionnels. Souvent associées à des méthodes classiques telles que la coagulation-floculation, la décantation, l'adsorption sur charbon actif ou les procédés membranaires, les TOA permettent de transformer les polluants organiques en produits finaux inoffensifs tels que le dioxyde de carbone et l'eau. Parmi ces technologies, la photocatalyse est considérée comme une méthode économique et efficace pour assurer la minéralisation complète des contaminants sous l'action du rayonnement ultraviolet [8].

Le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation d'un matériau semi-conducteur par une lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation provoque la formation d'électrons dans la bande de conduction et de trous positifs dans la bande de valence. Les charges ainsi générées peuvent soit se recombiner, soit participer à des réactions d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées à la surface du photocatalyseur. En milieu aqueux, les trous favorisent la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) à partir des molécules d'eau. Ces radicaux, caractérisés par un pouvoir oxydant très élevé, sont capables de dégrader les molécules organiques dissoutes dans l'eau. Par ailleurs, les trous photogénérés peuvent également oxyder directement certains polluants organiques présents dans le milieu réactionnel [9].

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation photocatalytique du vert de malachite en utilisant comme photocatalyseurs des nanoparticules de ZnO biosynthétisées et des nanocomposites CuO-ZnO. En utilisant le ZnO commercial comme matériau de référence, cette étude vise à évaluer le potentiel photocatalytique des matériaux synthétisés et à comparer leurs performances respectives afin d'identifier de nouveaux photocatalyseurs efficaces pour le traitement des effluents colorés. Une caractérisation structurale des photocatalyseurs sera réalisée par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les phases cristallines présentes et d'évaluer leur cristallinité. Par ailleurs, le pH au point de charge nulle (pHPZC) sera déterminé afin de mieux comprendre les interactions entre la surface des photocatalyseurs et les molécules de colorant. L'influence de différents paramètres opératoires, tels que la dose de catalyseur, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la température et l'intensité lumineuse, sur la photodégradation du vert de malachite sera également étudiée. Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants et leur impact sur l'environnement et la santé humaine, la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre traite la partie expérimentale, dans laquelle on décrira l'ensemble des matériels, réactifs et les méthodes d'analyses utilisés dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions. Et enfin une conclusion générale clôturera ce mémoire.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1. Généralité sur les colorants

I.1.1. Introduction

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [10].

Ce chapitre traite des applications et des classifications. Il aborde également leur toxicité, leurs impacts environnementaux, ainsi que les le colorant étudiée et la photolyse.

I.1.2. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [11]. Ils sont Caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes Chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (**Tableau I.1**) [12]. Ils sont utilisés Pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante [12]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.3. Historique des colorants

Depuis des temps reculés, l'homme a coloré ses mets afin de provoquer l'appétence du consommateur. En 1500 avant Jésus Christ, les seuls colorants étaient d'origine naturelle soit végétaux ; animaux et minéraux l'indigo pour le bleu, le bois de Campeche pour le noir, les cochenilles pour le rouge et oxyde de fer pour le jaune, etc. [13]. Jusqu'à la moitié du XIX^e siècle, la mauvéine ; c'est le premier colorant de synthèse a été découvert par un chimiste anglais William Henry Perkin en 1856. Obtenue par l'oxydation de l'aniline (tirée de goudron de houille) par l'action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium pour produire un solide noir. Aujourd'hui compte plus de 10000 colorants synthétiques [14].

I.1.4. Classification des colorants

I.1.4.1. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont relativement peu nombreux. En effet, seule une dizaine est couramment utilisée. Ils sont extraits de sources végétales telles que les plantes, les fruits, les arbres et les lichens, ou de sources animales comme les insectes et les mollusques. Le colorant naturel jaune est le plus répandu, mais l'indigo et la pourpre sont également présents en quantités significatives [15].



Figure I.1 : L'origine des colorants naturels

I.1.4.2. Les colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers. [16].

I.1.4.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du Groupement chromophore.

I.1.4.3.1. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule D'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non. suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les polyzoïques [17].

Il s'agit actuellement de la catégorie de colorants la plus utilisée, en raison de leur Large champ d'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production Mondiale de matières colorantes [18].

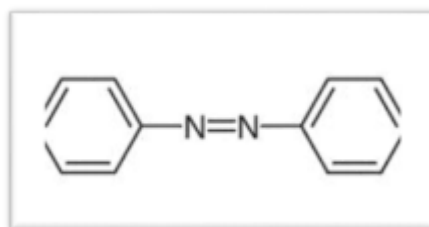


Figure I.2: Structure d'un colorant azoïque

I.1.4.3.2. Les colorants anthraquinoniques :

L'anthraquinonique est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (C=O) sur un noyau qu'ionique [19].

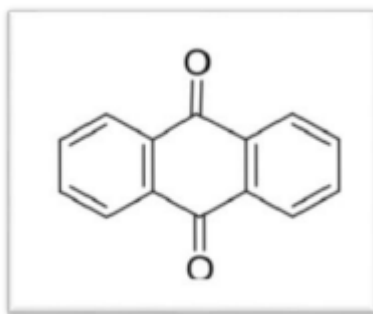


Figure I.3: Structure d'un colorant anthraquinonique

I.1.4.3.3. Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. a actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [20].

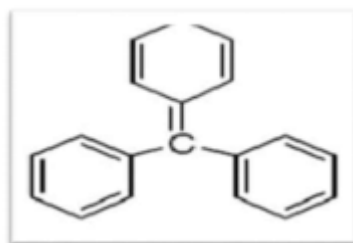


Figure I.4. Structure d'un colorant triphénylméthane

I.1.4.3.4. Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets Hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [21]. Le plus Important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

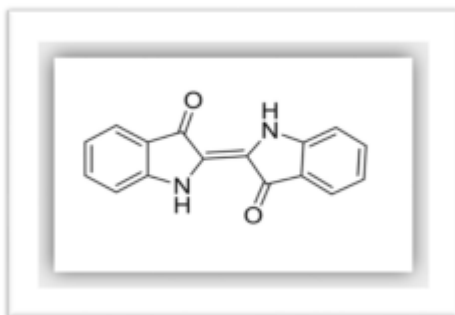


Figure 1.5: Structure d'un colorant indigoïde

I.1.4.3.5. Les colorants xanthènes :

Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée . Ils Sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime Ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils Sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression. [22].

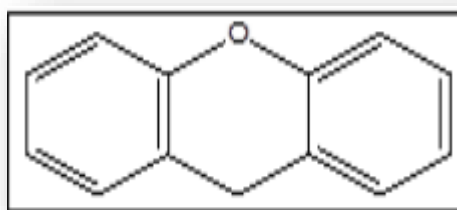


Figure I.6 : Structure d'un colorant xanthène

I.1.4.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupe aminé) [23].

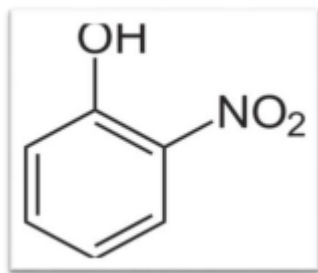


Figure I.7: Structure d'un colorant nitré

I.1.4.3.7. Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines sont des colorants possédant une structure complexe, généralement centrée autour d'un atome métallique, souvent le cuivre. Leur structure plane et fortement conjuguée favorise une bonne affinité avec les fibres cellulosiques, sans nécessiter de fixateurs. Cette propriété est notamment due à l'interaction entre la charge des fibres et la nature chimique des colorants, ce qui permet une fixation directe sur les supports textiles [24].

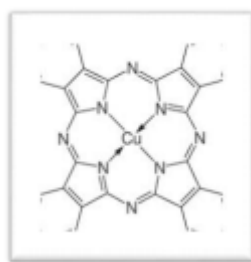


Figure I.8. Structure d'un colorant phtalocyanines

I.1.4.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der Waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [25].

I.1.4.4.1. Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (Errais et al. 2011).

l'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [26].

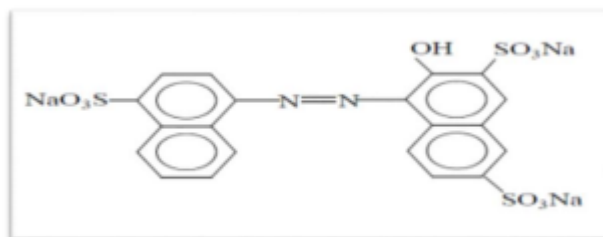


Figure I.9: Structure d'un colorant anionique

I.1.4.4.2. Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [27].

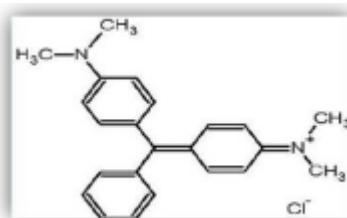


Figure I.10: Structure d'un colorant basique

I.1.4.4.3. Les colorants azoïques insolubles :

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (Coplant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petite pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traitées avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [28].

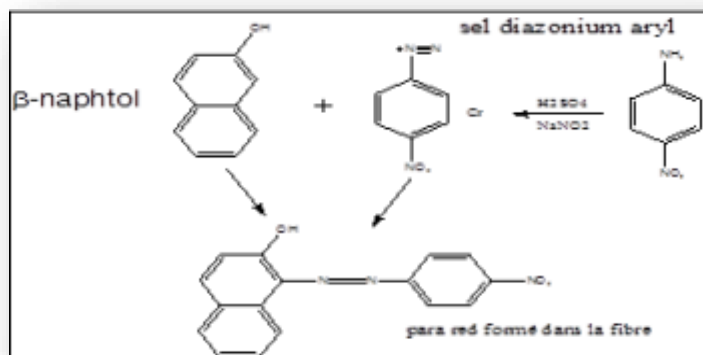


Figure I.11: Structure d'un colorant Azoïque insoluble

I.1.4.4.4. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codés rivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [29].

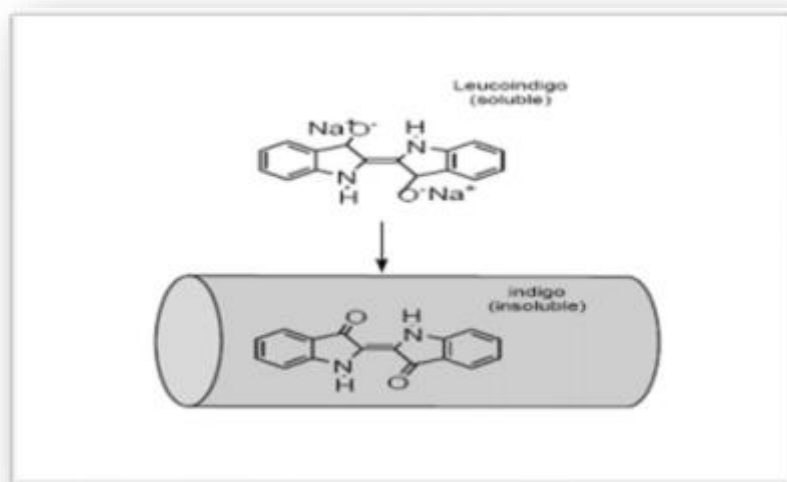


Figure I.12: Structure d'un colorant de cuve

I.1.4.4.5. Les colorants directs :

Les colorants directs sont électro statiquement attirés par les charges des fibres et peuvent former des charges positives ou négatives. Ils sont caractérisés par une forte affinité pour les fibres cellulosiques sans mordant [30].

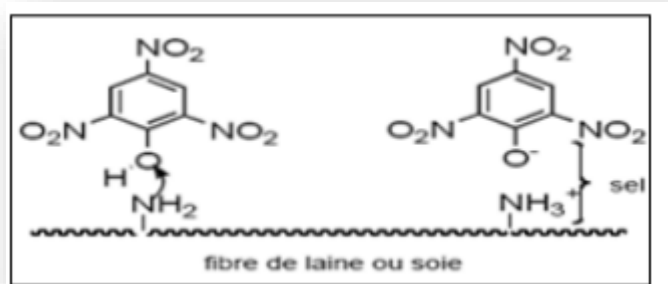


Figure I.13: Structure d'un colorant direct

I.1.4.4.6. Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [31].

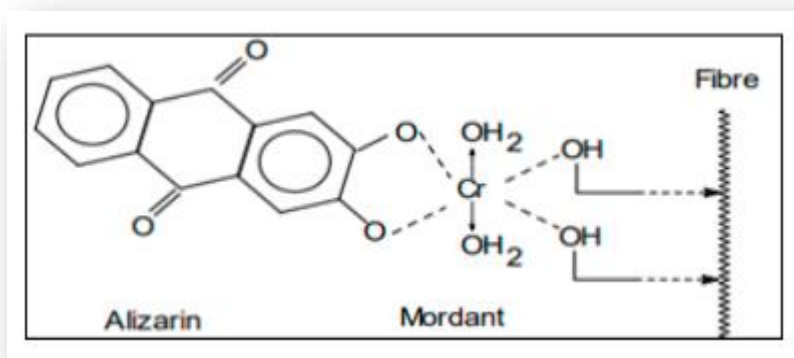


Figure I.14: Structure d'un colorant mordant

I.1.5. Application des colorants:

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [32]

- teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- teinture du cuir et des fourrures ;

- teinture du papier et du parchemin ;
- teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- préparation des couleurs à la chaux pour les pré colorations et enduits sur bâtiments ;
- colorants pour l'impression des papiers peints ;
- préparation des encres ;
- colorations des denrées alimentaires ;
- colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.1.6. Toxicité et les impacts environnementaux

I.1.6.1. Sur la santé humaine :

Les impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [32] :

- être mutagènes
- entraîner des cancers de la thyroïde
- entraîner des tumeurs des glandes surrénales
- avoir des action sue le système nerveux centrale
- inhibition ou déficit de certains enzymes
- augmentation de la perméabilité intestinale

I.1.6.2. Sur l'environnement :

Des nombreux colorants contiennent des groupements toxiques ou des métaux Lourds tels que le chrome, le cuivre ou le plomb. Ces substances peuvent être absorbées. La bioaccumulation représente un danger pour la chaîne alimentaire, y compris pour L'homme, en cas de consommation de poissons contaminés. Certains colorants, Notamment les azoïques, peuvent également se dégrader en amines aromatiques sous L'action de micro-organismes anaérobies présents dans les sédiments, libérant ainsi des Composés cancérigènes ou mutagènes dans l'environnement. Et aussi, la coloration intense des eaux usées a un effet esthétique négatif sur les Rivières et les lacs, ce qui peut affecter les activités économiques locales, comme le

Tourisme ou la pêche [33].

I.1.7. Colorant étudiée vert malachite :

I.1.7. 1.Définition :

Le vert malachite est un colorant basique appartenant à la famille des triarylméthanes. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin vert foncé, très soluble dans l'eau. Sa formule

chimique correspond généralement au chlorure de triphénylméthane ($C_{23}H_{25}Cl N_2$), où la teinte verte est due au cation coloré associé à l'ion chlorure [34].

Le vert de malachite largement utilisé dans les industries de la pêche et des colorants. Avec une histoire remontant à 1933, il a été initialement introduit pour traiter les infections protozoaires et fongiques dans les milieux aquatiques. Ce colorant est appliqué localement par bain ou lavage, mais il peut également être absorbé de manière systémique, entraînant des effets internes [34].

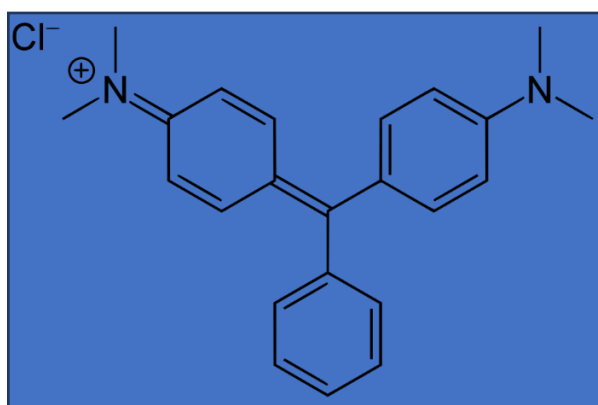


Figure I.15. Structure chimique de vert de malachite.

I.1.7.2. Propriétés physico-chimiques de vert de malachite :

Il existe deux types de vert de malachite : le chlorure vert de malachite et l'oxalate vert de malachite.

Vous trouverez les Propriétés de chaque type représenté dans le tableau I.2.

	Chlorure vert de malachite	Oxalate vert de malachite
Formule moléculaire	$C_{23}H_{25}ClN_2$	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Poids moléculaire	264.911g/mol	927.01g/mol
Indice de couleur	420000	/
Longueur d'onde Maximale	618nm	616.9nm
Classification Tinctoriale	Non ionique	Cationique

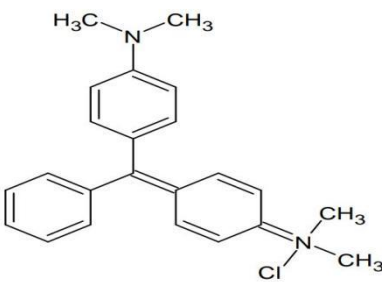
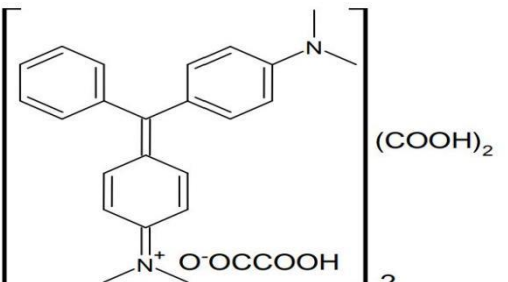
Structure chimique		
--------------------	---	--

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques de verte malachite [35].

I.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.1. Définition :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution dans le domaine de la décontamination de l'eau.

Les POA sont fondés sur l'embauche de réactifs très oxydants, produit généré in situ comme le radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$. Chaque procédé des procédés d'oxydation avancée (POA) est caractérisé par la production de radicaux $\text{HO}\cdot$ [36].

Ce procédé offre de nombreux avantages :

- élimination rapide de nombreux polluants ;
- production in situ de radicaux très réactifs ;
- efficacité pour la dégradation des composés récalcitrants et non biodégradables [37].

I.2.2. Les différents procédés d'oxydation avancée :

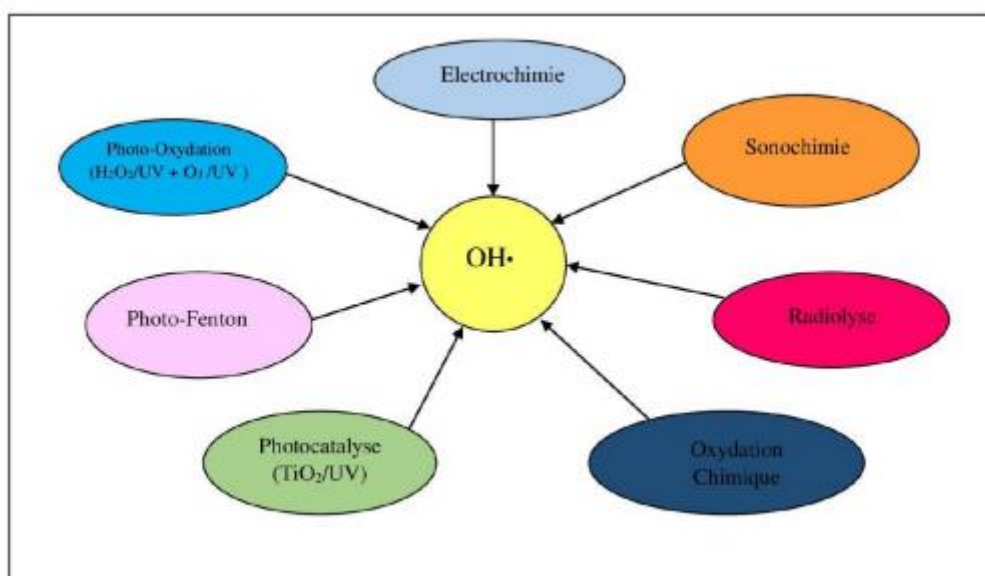


Figure I.16. Les différents procédés d'oxydation avancée

Au regard des avantages qu'elle présente pour le traitement des effluents contaminés par des composés organiques, la photocatalyse hétérogène a été choisie comme procédé d'oxydation avancée dans cette étude. Les principes fondamentaux de cette technique ainsi que les mécanismes impliqués dans la dégradation des polluants seront présentés ci-après.

I.2.3. La photocatalyse hétérogène :

En catalyse hétérogène, bien que les réactifs et les produits forment une seule phase dans une phase fluide contenant le catalyseur solide, on parle de catalyse hétérogène. Le terme photocatalyse désigne l'activation d'un semi-conducteur en présence d'un rayonnement. Elle permet la photo-induction de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface. Le photo catalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les conducteurs.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs, notamment dans une phase hétérogène. Les photo catalyseurs les plus couramment rencontrés sont : TiO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS , CeO_2 [37]

I.2.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu liquide, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photo catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes: [38].

- transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière
- adsorption des molécules vers la surface, et du gradient de concentration à l'interface solide/fluide
- réaction de photocatalyse : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la photocatalyse. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron peut passer de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) en laissant derrière un trou h^+ :



Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec des espèces moléculaires adsorbées susceptibles soit d'accepter les électrons soit d'accepter les trous, les hydroxydes ou les superoxydes. Les électrons peuvent réduire l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroxydes ou les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyde selon les réactions suivantes :





Les trous h^+ peuvent également oxyder l'eau ou les ions hydroxyles adsorbés pour produire des radicaux hydroxyles $\text{HO}^{\cdot}$ ces radicaux $\text{HO}^{\cdot}$ sont très oxydants et peuvent attaquer les polluants organiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur, ce qui conduit à leur oxydation complète selon les réactions suivantes :



I.2.3.2. Paramètres influençant l'activité photo catalytique :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 ...)
- ph
- La masse de catalyseur
- La concentration initiale en polluant
- Le flux lumineux
- La température

L'effet de la masse du catalyseur :

La vitesse de réaction photo catalytique (r) est proportionnelle à la masse du photo catalyseur pour atteindre une masse optimale (m_{opt}) puis, la vitesse de réaction ne varie plus avec la masse (plateau). La première région est régie par le nombre total de sites actifs sur la surface du photo catalyseur. Tandis que m_{opt} et par la suite l'apparition du plateau, signifie une absorption totale des photons et un effet d'écrantage du photo catalyseur pour des masses supérieures [39].

L'effet de concentration initiale du réactif :

La vitesse de réaction est fonction de la concentration initiale en réactif (C_0) et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [40]. A faible concentration, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en réactif. Quand tous les sites actifs du photo catalyseur sont saturés, la vitesse ne dépend plus de la concentration.

• L'effet de température :

Le système photo catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. [41] Par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C [41].

L'effet de PH :

La valeur de pH influe sur la vitesse de la réaction. Dans le cas de ZnO comme Photo catalyseur : En milieu acide, la surface est positivement chargée tandis qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin. Cette modification de charge de la surface a un effet sur l'adsorption des molécules réactives et affecte la cinétique de dégradation[42].

L'effet de flux lumineux :

Il n'est pas nécessaire d'utiliser une source lumineuse très intense, car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur. La figure II.5 illustre que la vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité lumineuse (I) d'excitation. • faibles intensités, la relation est linéaire, tandis qu'à des intensités moyennes, la vitesse de réaction dépend de I à la puissance 0,5. En revanche, à des intensités élevées, la vitesse de réaction devient indépendante de I [43].

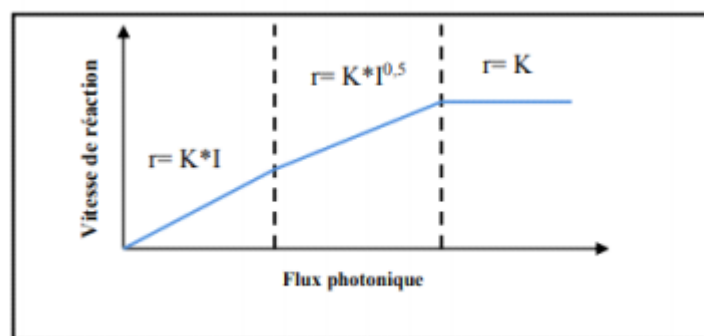


Figure I.17.Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo catalytique [43].

I.2.3.3. Applications spécifiques à la photocatalyse :

La photocatalyse trouve de multiples **applications** :

- Dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques.
- Dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain.
- Surfaces dites autonettoyantes : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface[44].

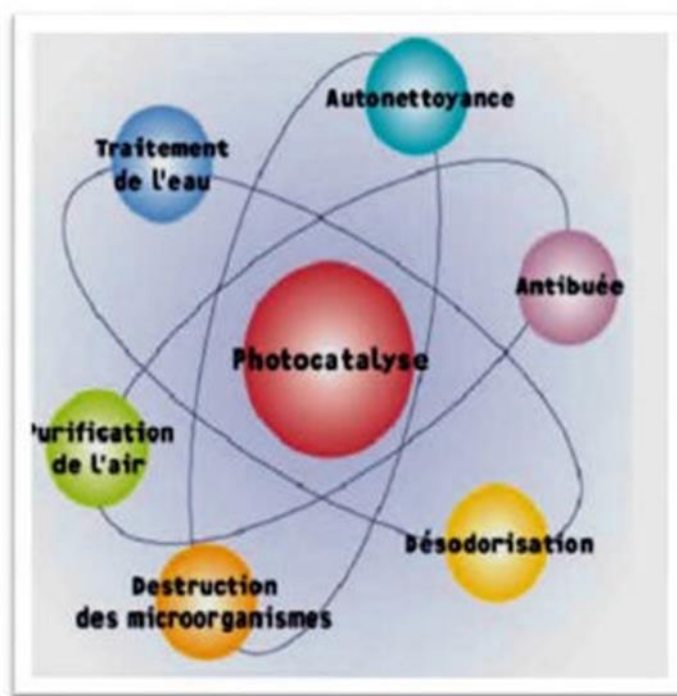


Figure I.18 : Domaines d'applications de la photocatalyse

I.2.3.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse :

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

- c'est une technologie destructive et non sélective
- minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces ;
- elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- catalyseur utilisé est non toxique, actif différentes formes physiques, bon marché ;
- elle est efficace pour de faible concentration en polluants ;
- elle nécessite une faible consommation d'énergie [44].

comme toute technique, la photocatalyse est **limitée** par :

- limitation par le transfert de masse ;
- récupération nécessaire du photo catalyseur après réaction ;
- colmatage des filtres ;
- efficacité et durée de vie de la lampe limitée ;
- eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique [45].

I.3.Zno (oxyde de zinc) :

L'oxyde de zinc est un composé chimique d'oxygène et de zinc, de formule chimique ZnO. Il peut s'obtenir au laboratoire par calcination de carbonate de zinc ou de nitrate de zinc. Industriellement, un simple chauffage du corps simple métal zinc au rouge, dans un creuset ouvert, donne par réaction exothermique des flocons d'oxyde de zinc, puisque la vapeur de zinc brûle à l'air à une température proche de sa température d'ébullition. L'oxyde de zinc est un composé pouvant cristalliser sous forme wurtzite, blende de zinc ou rocksalt . (**Figure I.19**)

différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome de zinc place l'oxyde de zinc à la frontière entre semi-conducteur à caractère polaire covalent et semi conducteur à caractère ionique. La forme wurtzite est largement privilégiée dans les conditions normales de température et pression. [46].

I.3.1. Structure de l'oxyde de zinc :

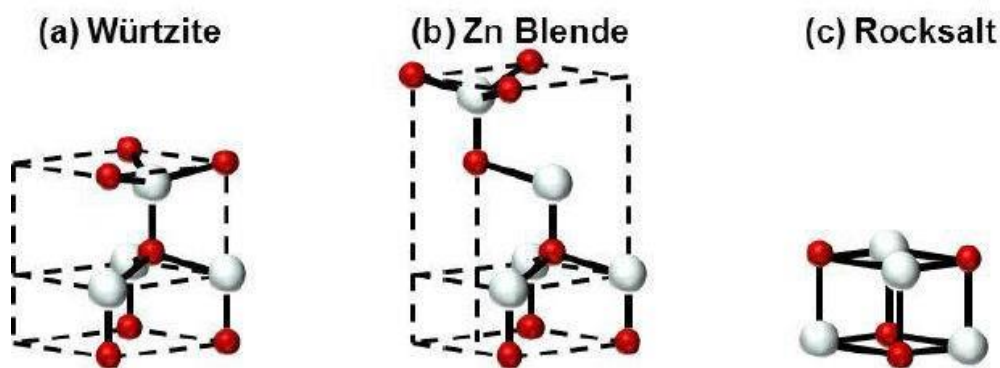
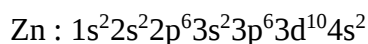
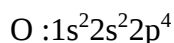


Figure I.19: Structures cristallines possible du ZnO

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

a) Propriétés électroniques :

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



Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite ($\sim 3,37$ eV à température ambiante), dont la valeur dépend de la température. Dans ce matériau, l'introduction d'atomes étrangers (dopage) ou la présence de défauts intrinsèques modifie fortement ses propriétés électroniques. Les impuretés peuvent remplacer les atomes de zinc ou d'oxygène, ou bien occuper des positions interstitielles. De même, des défauts naturels existent, comme les atomes de zinc interstitiels (Zni) ou les lacunes d'oxygène. Ces défauts, appelés « défauts de structure », créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ainsi, le dopage et les défauts intrinsèques influencent les caractéristiques du ZnO (type de conduction, concentration de porteurs, comportement avec la température, etc.), permettant d'ajuster ses propriétés selon les besoins des applications électroniques et optoélectroniques[47].

b) Propriétés catalytiques :

L'efficacité catalytique du ZnO dépend de sa nature chimique, de ses propriétés de surface et surtout de son mode de préparation. Les défauts du réseau cristallin (lacunes, atomes interstitiels) et le dopage influencent fortement ses propriétés semi-conductrices et donc son activité. Le ZnO est utilisé comme capteur de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) et comme catalyseur photochimique en solution aqueuse pour diverses réactions (oxydations, réductions, synthèse du peroxyde d'hydrogène). Les couches minces de ZnO servent aussi en catalyse, par exemple pour le dépôt de cuivre. Des formes poreuses récentes, obtenues à basse température par activation ultrasonique, améliorent ses performances. Grâce à ses propriétés physiques, le ZnO trouve des applications en photonique, optoélectronique et catalyse, notamment pour des réactions d'oxydation et de déshydrogénation, fortement dépendantes de la qualité du réseau cristallin et du dopage.

c) Propriétés optiques :

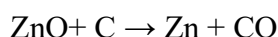
L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Son indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20. L'oxyde de zinc présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO (généralement 3,37eV), l'oxyde de zinc émet des photons. C'est ce qu'on appelle la photoluminescence[47].

d) Propriétés chimiques :

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. ZnO cristallin est thermo chromique changeant du blanc au jaune lors que il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. ce changement de couleur est causé par une faible perte de l'oxygène à des températures élevées [48]. pour garder la transparence et donc des bonnes propriétés optiques il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc se obtient par transformation du sulfure de zinc cette transformation se fait par une réaction exothermique. si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



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



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

I.3.3. l'application de ZnO :[48]

- en céramique
- en produits alimentaire
- en fabrication de béton
- en protection contre les rayons ultraviolets
- en crèmes solaire
- en la protection de dispositifs électroniques

I.4. Conclusion :

L'étude bibliographique met en évidence l'importance des colorants, largement utilisés dans divers secteurs tels que l'industrie pharmaceutique, alimentaire, textile et papetière. Cependant, une grande partie de ces colorants présente des risques élevés pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement. Ils sont souvent présents dans les effluents industriels, posant un problème majeur de pollution. Afin de remédier à ce problème, plusieurs méthodes de traitement ont été étudiées, parmi lesquelles les procédés d'oxydation avancée (comme la photocatalyse, le procédé de Fenton ou le photo-Fenton) se révèlent particulièrement efficaces. Dans ce mémoire, la méthode choisie pour la dégradation des

colorants organiques est la photocatalyse, en raison de son fort potentiel dans l'élimination des composés récalcitrants.

Ce chapitre présente les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre dans cette étude. Dans un premier temps, il décrit les réactifs et le dispositif expérimental utilisés pour les essais de dégradation photocatalytique du vert de malachite par photocatalyse hétérogène.

II.1. Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique. Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée.

II.1.2. Réactifs :

Tableau II.1 : Représentation les principaux réactifs utilisés

Produit	Formule	Provenance	Pureté $\geq$ %
Vert de malachite	$C_{23}H_{25}ClN_2$	Biochem	90%
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	Sigma Aldrich	98%
Chlorure du zinc	$ZnCl_2$	Sigma Aldrich	98-100.5 %
Méthanol	CH_3OH	Honeywell	99 %
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Sigma Aldrich	98 %
Acide sulfurique	H_2SO_4	Honeywell	98%
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Biochem	30 %

II.2. Préparation des solutions :

II.2.1. Préparation de la solution de vert de malachite :

Une solution mère de vert de malachite (VM) de concentration $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a été préparée par dissolution du colorant dans de l'eau distillée. Les différentes solutions étalons utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage ont été obtenues par dilutions successives de cette solution mère. Le suivi de la dégradation du vert de malachite a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, en mesurant l'évolution de sa concentration en fonction du temps.

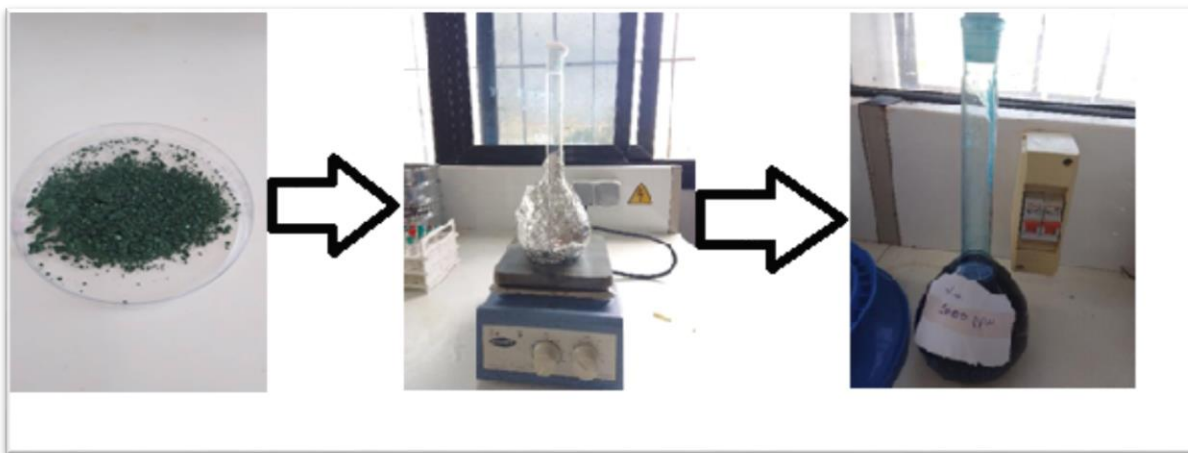


Figure II.1. Préparation de la solution de vert de malachite

II.2.2. Préparation de l'extrait végétal

Les feuilles de la plante appartenant à la famille des *Cistaceae* ont été récoltées dans la région de Tarf (nord-est de l'Algérie). Après récolte, le matériel végétal a été soigneusement lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés, puis séché à l'air libre à température ambiante jusqu'à masse constante.

Les feuilles séchées ont ensuite été broyées à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir une poudre fine et homogène. L'extraction des composés phytochimiques a été réalisée par la méthode Soxhlet. Environ 25 g de poudre végétale ont été placés dans une cartouche d'extraction et soumis à reflux continu pendant plusieurs heures ($\approx 6 \text{ h}$), permettant l'extraction efficace des composés bioactifs tels que les polyphénols, flavonoïdes et autres agents réducteurs.

L'extrait aqueux obtenu a été filtré à travers un papier filtre Whatman n°1 afin d'éliminer les résidus solides, puis conservé à 4°C jusqu'à son utilisation. Cet extrait a été employé comme agent réducteur, chélatant et stabilisant dans la biosynthèse du photocatalyseur à base de

nanomatériaux (ZnO et/ou composite CuO–ZnO), contribuant ainsi à la formation et à la stabilisation des nanoparticules [49].

Le schéma du protocole d'extraction est présenté dans la Figure II.2.



Figure II.2. Préparation de l'extrait végétale

II.2.3. Biosynthèse des nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par voie chimique assistée par extrait végétal, en utilisant le chlorure de zinc (ZnCl_2) comme précurseur métallique et un extrait aqueux de plante comme agent réducteur et stabilisant.

Dans un bécher de 200 mL, 50 mL d'une solution de ZnCl_2 (0,1 M) ont été préparés, puis 20 mL d'extrait végétal ont été ajoutés progressivement sous agitation continue à température ambiante. Le pH du mélange a été ajusté à 11 à l'aide d'une solution de NaOH (2 M). La suspension obtenue a été agitée à 75 °C pendant 4 heures.

Après réaction, le mélange a été soumis à une centrifugation afin de récupérer le précipité formé. Celui-ci a ensuite été lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés et les résidus organiques.

Le précipité a été séché à 80 °C pendant 12 heures, puis calciné à 500 °C pendant 3 heures afin d'obtenir la poudre finale de ZnO. Le produit a ensuite été broyé finement et conservé pour caractérisation [50].



Figure II.3. Synthèse de ZnO

II.2.4. Bioynthèse des nanocomposites CuO-ZnO

Les nanocomposites ZnO/CuO ont été élaborés à partir du chlorure de zinc (ZnCl₂) et du sulfate de cuivre (CuSO₄) comme précurseurs métalliques, en présence d'un extrait aqueux végétal jouant le rôle d'agent réducteur et stabilisant.

Dans un premier temps, une solution de ZnCl₂ (0,1 M) a été préparée. Par la suite, 50 mL de cette solution ont été introduits progressivement dans 25 mL d'extrait végétal sous agitation constante à température ambiante. Après environ 25 minutes, une solution de CuSO₄ a été ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel afin d'obtenir différentes teneurs en CuO correspondant à 7 %, 9% et 11 %.

Le pH du milieu a ensuite été ajusté à 11 à l'aide d'une solution de NaOH (2 M), puis la suspension a été maintenue sous agitation à 75 °C pendant 4 heures afin de favoriser la formation du composite.

Après réaction, le produit obtenu a été laissé au repos, puis récupéré par centrifugation. Le solide formé a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de méthanol afin d'éliminer les impuretés et les résidus organiques.

Enfin, l'échantillon a été séché à 80 °C pendant 12 heures, puis calciné à 500 °C pendant 3 heures pour obtenir les nanocomposites ZnO/CuO (7%, 9 % et 11 % de CuO). Les poudres obtenues ont été conservées à 4 °C pour les analyses et applications ultérieures[51].

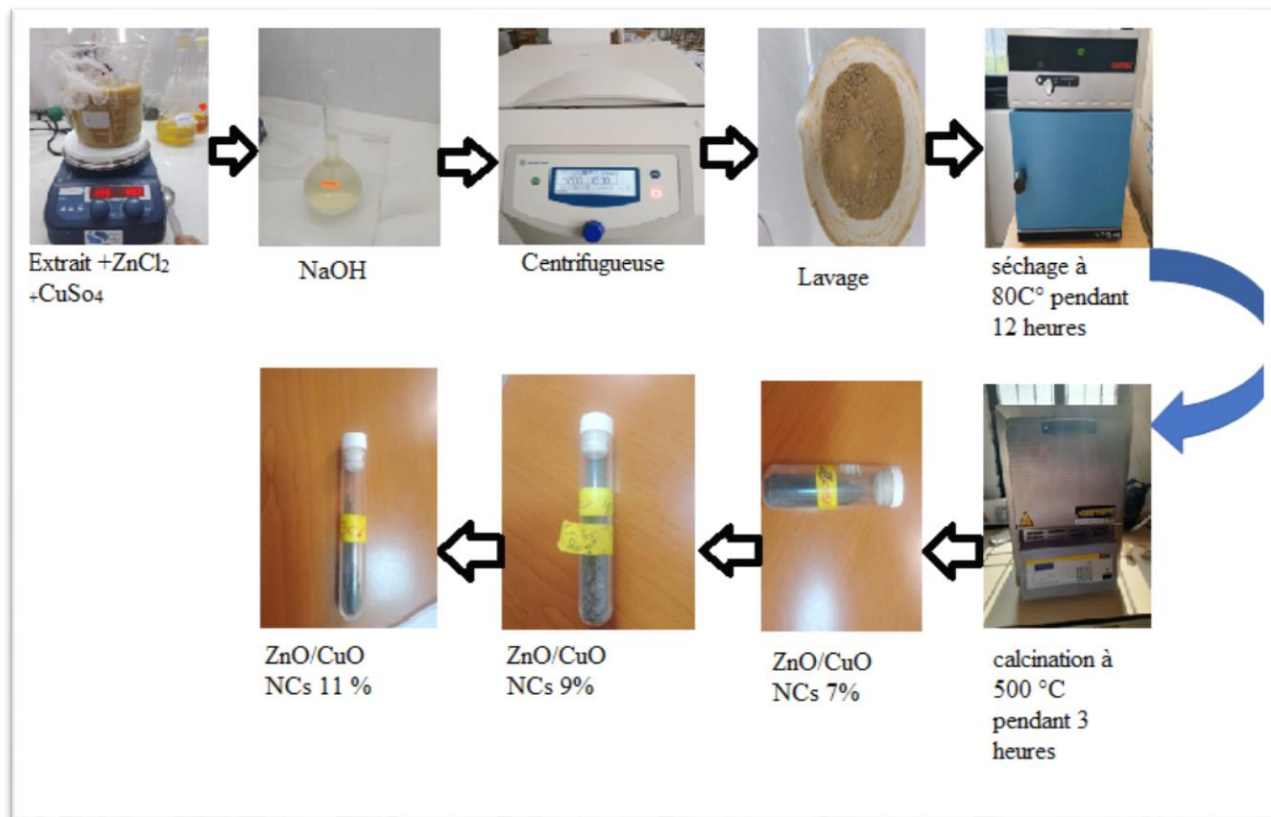


Figure II.4. Synthèse des nanocomposites CuO-ZnO

II.2.5. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des échantillons ZnO et CuO-ZnO a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les phases formées et d'évaluer la cristallinité des matériaux. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une source de rayonnement Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans une gamme angulaire 2θ appropriée permettant la détection des principales réflexions cristallines des matériaux. Cette technique a permis de confirmer la formation des phases cristallines attendues ainsi que l'effet de l'ajout de CuO sur la structure du ZnO dans les nanocomposites obtenus.

II.2.6. Détermination du point de charge nulle (pHpzc)

Le point de charge nulle (pHpzc) du photocatalyseur a été déterminé selon la méthode de "drift du pH". Une solution électrolytique de NaCl (0,01 M) a été utilisée comme milieu de fond afin de maintenir une force ionique constante. Des valeurs initiales de pH (pHi) ont été ajustées dans une

large gamme à l'aide de solutions de HCl (0,1 M) et de NaOH (0,1 M). Une masse fixe de photocatalyseur a ensuite été introduite dans chaque solution, puis les suspensions ont été agitées à température ambiante pendant 24 h afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Après agitation, le pH final (pH_f) a été mesuré. Le pH_{pzc} a été déterminé à partir de la courbe ΔpH (pH_f – pH_i) en fonction du pH_i, correspondant au point où ΔpH est égal à zéro.

II.2.7. Test de réutilisabilité

Afin d'évaluer la stabilité et la recyclabilité des photocatalyseurs étudiés, ceux-ci ont été récupérés après chaque expérience de photodégradation par centrifugation. Le solide obtenu a été soigneusement séparé du milieu réactionnel, puis lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les résidus adsorbés à sa surface.

Après récupération, le matériau a été réintroduit dans une nouvelle solution contenant le polluant, dans des conditions opératoires identiques à celles de la première utilisation. Ce protocole de récupération et de réutilisation a été appliqué de manière répétée afin d'évaluer le comportement du catalyseur au cours de plusieurs utilisations successives [52].

II.3. Montage expérimental et protocole

II.3.1. La photolyse

Dans le cas de la photolyse, la solution de VM, ne contenant pas la photocatalyseur. Cette étude porte sur la dégradation photolytique directe du VM sous irradiation UV, menée dans une chambre noire recouverte de papier aluminium pour éviter toute interférence lumineuse externe et assurer une exposition uniforme au rayonnement UV. Une solution aqueuse de VM à 50 mg/l, en l'absence de photocatalyseur, a été soumise à une lampe UV sous agitation magnétique constante (300-500 tr/min) afin d'optimiser l'homogénéité du milieu réactionnel. L'isolation de la chambre avec de l'aluminium permet de minimiser les pertes de lumière parasite et d'augmenter l'efficacité de l'irradiation. Les échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers puis en filtrés. La cinétique de dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Vis.

Le taux de dégradation du VM correspond au rapport de la différence entre la concentration initiale et la concentration à un temps défini avec la concentration initiale. On l'exprime en pourcentage.

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{[C_0] - [C_t]}{[C_0]} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

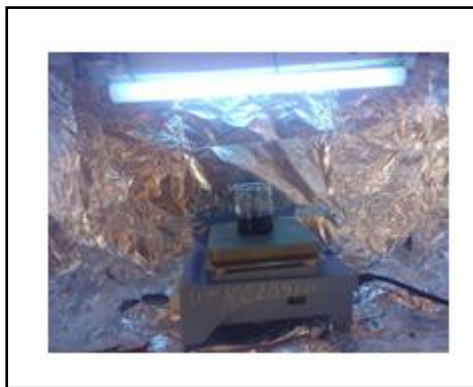


Figure II.5. Montage expérimental de la photolyse

II.3.2. Réacteur photo catalytique :

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est une chambre noire équipée d'une ouverture permettant l'introduction de l'échantillon ainsi que la réalisation de prélèvements. À l'intérieur de cette chambre sont installés une lampe d'irradiation UV et un agitateur magnétique. La lampe UV est positionnée horizontalement au-dessus de la solution à traiter, à une distance de 10 cm de sa surface, afin de garantir une irradiation directe et optimale de la solution de VM par les rayonnements ultraviolets.

Pour améliorer le rendement d'absorption des photons, les parois internes de la chambre noire sont recouvertes de papier aluminium. Par ailleurs, la solution est soumise à une agitation continue pendant toute la durée de son irradiation.

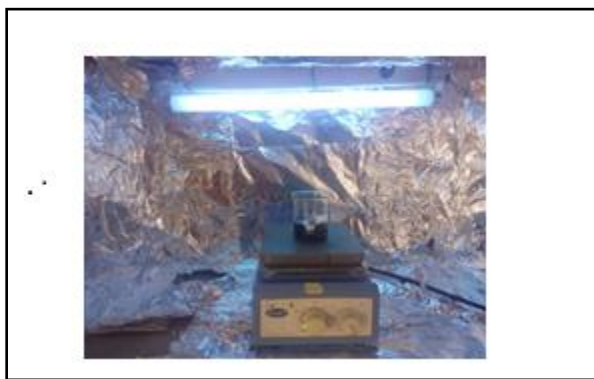


Figure II.6. Montage expérimental de la photocatalyse hétérogène

❖ Procédure expérimentale :

La dégradation du vert de malachite (VM) par les catalyseurs ZnO NPs , CuO-ZnO NCs et ZnO commercial a été réalisée selon le protocole expérimental suivant :

- Une solution de travail de concentration 50 mg/L en colorant est d'abord préparée. Ensuite, 100 ml de cette solution sont introduits dans un bécher de 250 ml. Une quantité déterminée de photo catalyseur est ajoutée à la solution.
- Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 30 minutes dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. À l'issue de cette étape, un premier échantillon est prélevé, puis la lampe UV est allumée ; cet instant est considéré comme le temps initial ($t=0$).
- Des prélèvements de 5 ml sont ensuite effectués à l'aide d'une seringue aux intervalles de temps suivants : 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 minutes.
- Chaque échantillon prélevé est filtré à l'aide de filtres Millipore de 0,45 μm , puis conservé à l'abri de la lumière dans un emballage opaque jusqu'à l'analyse.
- L'absorbance de chaque échantillon est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde préalablement définie.
- Le processus de photocatalyse dépend de plusieurs facteurs. Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de différents paramètres, notamment la quantité de photo catalyseur, le pH de la solution, la concentration initiale en vert de malachite, La température, la concentration en H_2O_2 , l'effet de la lumière.

II.3.3. La photocatalyse avec lampe Led :

L'étude de la dégradation photo catalytique du VM, à une concentration initiale de 50 mg/L, a été menée en utilisant trois photo catalyseurs : ZnO NPs , CuO-ZnO NCs et ZnO commercial. L'irradiation du système a été assurée par une lampe LED de 15 W installée dans une enceinte réactionnelle appropriée.

Une solution aqueuse de VM (100 ml), contenant une quantité précise de photo catalyseur, a été soumise à une agitation magnétique dans l'obscurité pendant 30 minutes afin d'atteindre

l'équilibre d'adsorption. À la fin de cette étape, la source lumineuse LED a été mise en marche pour déclencher la réaction photo catalytique.

Des prélèvements de 5 ml ont été effectués à intervalles réguliers (5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 minutes). Chaque échantillon a été immédiatement filtré afin de séparer les particules solides des photocatalyseurs. La concentration résiduelle du VM a ensuite été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

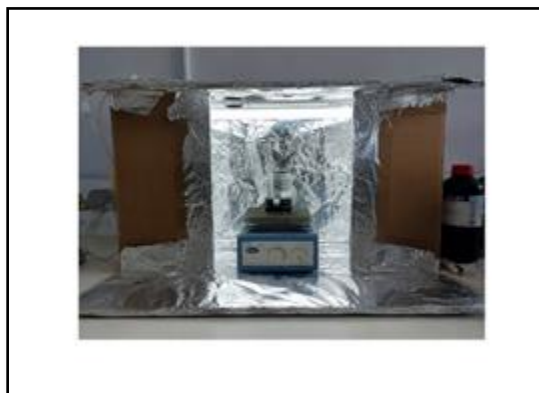


Figure II.7. Montage expérimental de la photocatalyse avec lampe Led

II.3.4. Dégradation du VM sous irradiation solaire :

La dégradation du vert de malachite VM sous irradiation solaire a été réalisée en présence des photo catalyseurs ZnO NPs et CuO-ZnO NCs.



Figure II.8. Montage expérimental de dégradation du vert de malachite sous irradiation solaire

II.4. Matériels utilisés :

II.4.1. Spectrophotométrie UV/Visible :

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV/Visible de type JENWAY 7315. À la longueur d'onde maximale du VM 665 nm, en utilisant des cuves de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage.



Figure II.9. Spectrophotomètre UV/Visible

II.4.2. Mesure de pH :

La mesure du pH des solutions a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA HI 52221, équipé d'une électrode de verre combinée. L'étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant :

- Une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0.2M.
- Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0.1M pour les milieux basiques.



Figure II.10. pH mètre

II.4.3. Balance analytique :

Les différentes pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance analytique de marque OHAUS, présentant une précision de 10^{-4} g. La capacité maximale varie entre 80 g et 500 g selon la gamme de l'appareil.

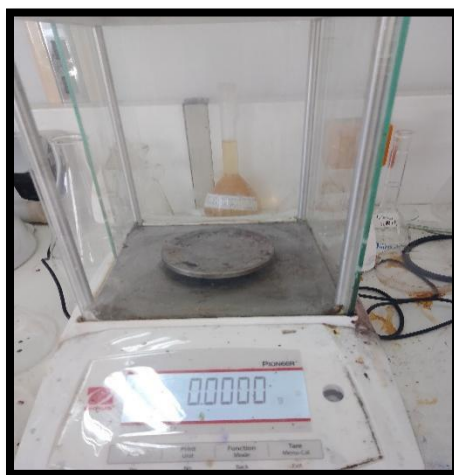


Figure II.11. Balance analytique

II.4.4. Agitateur magnétique :

Afin de garantir une bonne homogénéité du milieu liquide, un agitateur magnétique chauffant de type STUART US152, pouvant atteindre une température maximale de 300 °C, a été employé. La

vitesse d'agitation a été fixée à 1500 tours par minute et maintenue constante durant toute la durée de l'étude.

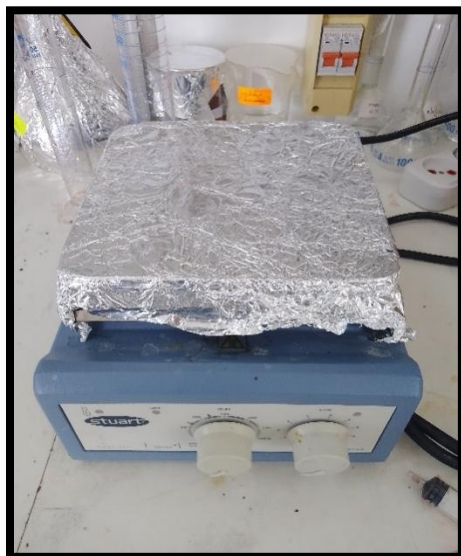


Figure II.12. Agitateur magnétique

II.4.5. Lampe UV :

Pour provoquer la dégradation photochimique du colorant, une lampe UV Philips de 15 W, émettant majoritairement à une longueur d'onde de 365 nm, a été utilisée comme source d'irradiation. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé de manière étanche. Garantissant la protection de l'opérateur tout en permettant une irradiation uniforme des solutions.



Figure II.13. Lampe UV

II.4.6. Lampe Led :

La lampe LED utilisée dans ce travail est une lampe de marque PHILIPS, d'une puissance de 15 W, émettant une énergie photonique de l'ordre de 3,2 eV.

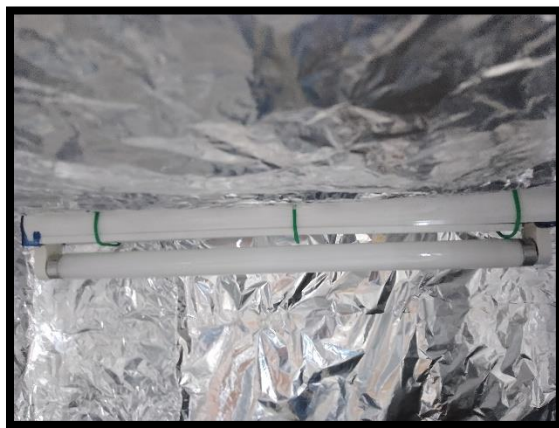


Figure II.14. Lampe Led

II.4.7. Filtre seringue : La séparation du catalyseur de la solution de VM a été réalisée à l'aide d'un filtre de marque MILLIPORE, possédant un diamètre de pores de 0,45 μm . Le filtre se forme disque plat avec un boîtier en plastique, et un diamètre total de 25 mm.



Figure II.15. Un filtre seringue

II.4.8. Une étuve :

Le séchage des échantillons a été réalisé à l'aide d'une étuve de type MEMMERT CUT 13500. Cet appareil est doté d'une enceinte interne en acier inoxydable, tandis que son enveloppe

extérieure est constituée de parois émaillées. Il permet de réguler la température avec précision, depuis une valeur légèrement supérieure à la température ambiante (environ $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$) jusqu'à près de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui le rend adapté aux opérations de séchage en laboratoire.



Figure II.16. Une étuve

II.4.9. Centrifugeuse : est un appareil qui fait tourner rapidement des substances autour d'un axe afin de les séparer selon leur densité grâce à la force centrifuge.



Figure II.17. Centrifugeuse

II.4.10. Four à moufle : Le four à moufle est un appareil de chauffage utilisé pour réaliser des traitements thermiques, tels que la calcination, l'incinération, le séchage, le recuit ou l'analyse de matériaux. Les résistances chauffantes sont séparées de la chambre de travail par une enveloppe réfractaire appelée moufle, ce qui protège l'échantillon de toute contamination.



Figure II.18. Four à moufle

II.4.11. Drx :

Drx est une technique d'analyse utilisée pour identifier la structure cristalline d'un matériau. Elle consiste à faire passer des rayons X à travers un échantillon et à étudier la manière dont ils sont diffractés (déviés) par les plans atomiques du cristal.



Figure II.19. Drx

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1. Etude spectrale du vert de malachite :

III.1.1. Spectre d'absorption du VM

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible repose sur la capacité des substances à absorber la lumière dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm.

Le spectre UV-Vis du VM, enregistré à une concentration de 10 mg/l, présente deux pics d'absorption principaux situés à 424 nm et 665 nm. Le maximum à 618 nm, étant le plus intense, sera retenu pour le suivi des analyses dans le cadre de cette étude

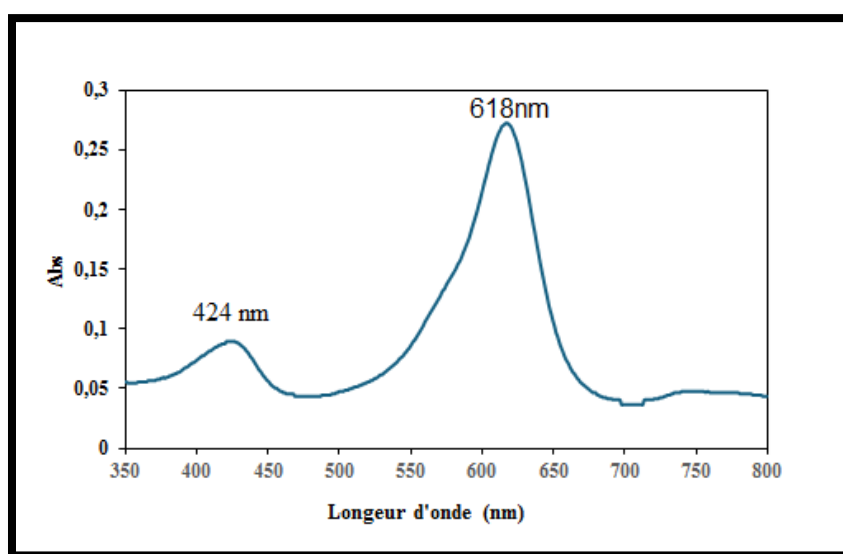


Figure III.1. Spectre du Vert de malachite

III.1.2. Courbe d'étalonnage de VM

Pour suivre l'évolution de la concentration de VM au cours de sa dégradation, nous avons choisi de mesurer l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la concentration. Il est donc nécessaire d'établir une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration. À cet effet, une courbe d'étalonnage a été réalisée : des solutions étalons de VM ont été préparées à partir d'une solution mère à 20 mg/l, avec des concentrations de 2, 4, 6, 8, 10 et 12 mg/l. Les absorbances de ces solutions ont été mesurées à une longueur d'onde de 618 nm.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C). Cette courbe est illustrée dans la figure III.2.

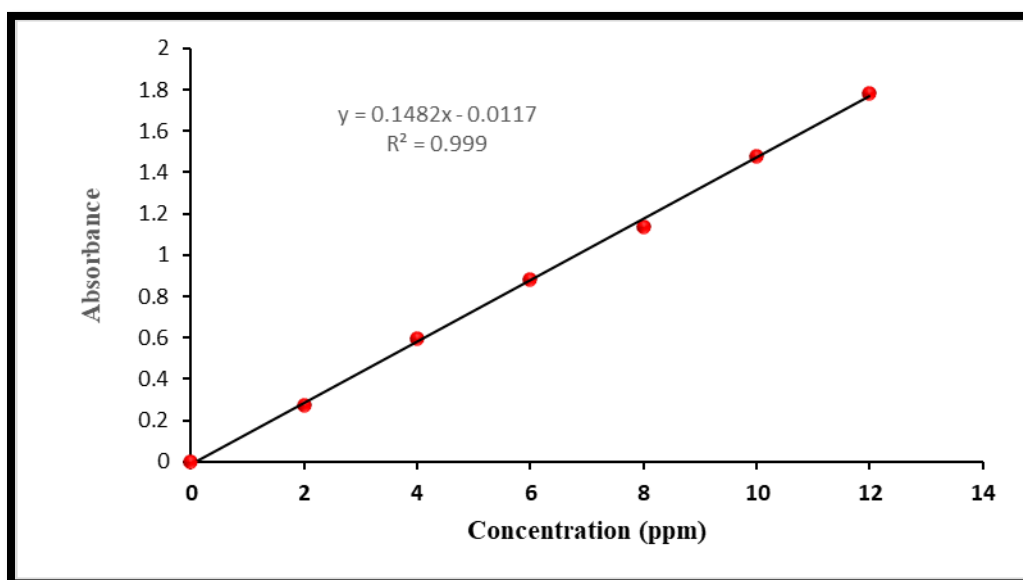


Figure III.2. Courbe d'étalonnage du VM

III.1.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

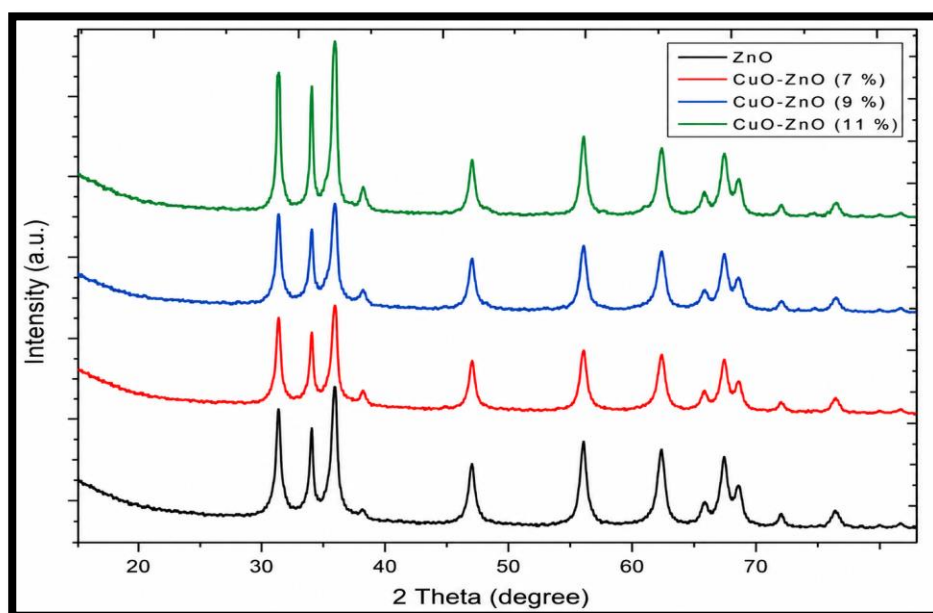


Figure III.3. Spectres DRX du ZnO et des nanocomposites CuO-ZnO contenant 7 %, 9 % et 11 % de CuO

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons synthétisés montrent les phases cristallines du ZnO et du CuO ainsi que celles des composites CuO–ZnO à différentes teneurs (7 %, 9 % et 11 %). Le ZnO présente une structure hexagonale de type wurtzite, tandis que

le CuO adopte une structure monoclinique. La superposition des pics caractéristiques des deux phases confirme la formation effective du composite. L'évolution de l'intensité des pics du CuO en fonction de sa concentration (7 %, 9 % et 11 %) met en évidence l'influence de la teneur en CuO sur la structure cristalline du matériau. Aucun pic d'impureté n'a été détecté, indiquant une bonne pureté des échantillons.

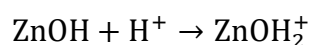
III.1.4 Détermination du point de charge null (pHPZC) ZnO NPs

Le point de charge nulle (pHPZC) du ZnO NPs biosynthétisé a été déterminé par la méthode du décalage de pH. Les valeurs de ΔpH (pH final – pH initial) obtenues montrent une diminution progressive avec l'augmentation du pH initial. Pour les faibles valeurs de pH initial (2–6), les valeurs positives de ΔpH indiquent une augmentation du pH au cours de l'équilibre, traduisant une consommation des ions H^+ présents dans le milieu par la surface du matériau.

Lorsque le pH initial augmente, les valeurs de ΔpH diminuent progressivement et deviennent légèrement négatives à partir de pH 8. Cette inversion de signe traduit une modification de l'état de charge de la surface du ZnO NPs. L'intersection de la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH initial})$ avec l'axe $\Delta\text{pH} = 0$ est observée à un pH d'environ 7,8, correspondant au pHPZC du matériau.

Cette valeur indique que la surface du ZnO NPs est chargée positivement pour des pH inférieurs à 7,8, en raison de la protonation des groupements hydroxyles de surface. À l'inverse, pour des pH supérieurs à 7,8, la déprotonation de ces groupements conduit à une surface globalement chargée négativement. Ce comportement peut être représenté par les équilibres suivants :

- En milieu acide :



- En milieu basique :



Dans le cadre de l'application photocatalytique, cette propriété est particulièrement importante car elle conditionne les interactions électrostatiques entre le photocatalyseur et les molécules polluantes. Ainsi, pour un colorant cationique tel que le VM, une adsorption plus favorable est généralement observée à des pH supérieurs au pHPZC, où la surface du ZnO NPs devient négativement chargée, favorisant l'attraction électrostatique des espèces cationiques.

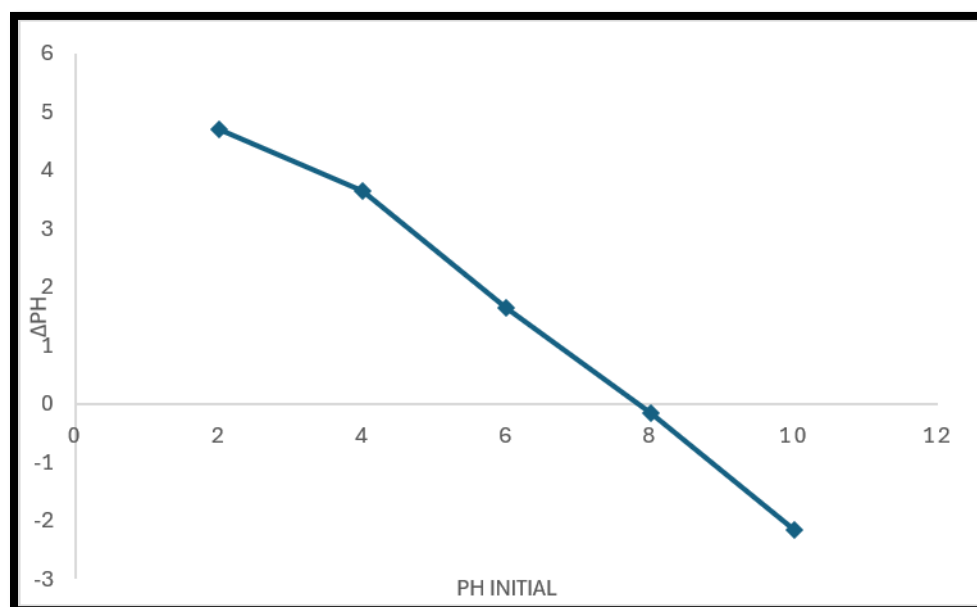


Figure III.4. Détermination du point de charge nulle (pHPZC) de ZnO NPs.

III.1.5. pH au point de charge null (pHpzc) du nanocomposite CuO–ZnO

Les résultats du ΔpH en fonction du pH initial montrent un comportement typique d'un matériau amphotère, dont la surface s'adapte au milieu aqueux par protonation ou déprotonation.

En milieu fortement acide (pH 2 et 4), les valeurs de ΔpH sont fortement positives (+4,80 et +3,50). Cela traduit une consommation importante des ions H^+ par la surface du nanocomposite, ce qui entraîne une augmentation du pH final. À ce stade, la surface est fortement protonée et présente des sites de type $\text{M}-\text{OH}_2^+$. Lorsque le pH initial augmente jusqu'à 6, le ΔpH reste positif (+1,79), mais diminue nettement, indiquant une réduction progressive de la capacité de protonation de la surface et une approche du point d'équilibre de charge. À pH 8, le ΔpH devient légèrement négatif (-0,21), ce qui indique que la surface commence à perdre son caractère positif. Ce point correspond très probablement à la zone du point de charge nulle (pHpzc), où la charge nette de surface est proche de zéro.

En milieu basique pH 10, les ΔpH deviennent nettement négatifs -2,00. Cette tendance confirme la déprotonation de la surface avec formation de groupes de type $\text{M}-\text{O}^-$, entraînant une diminution du pH par libération relative de H^+ ou consommation de OH^- en solution.

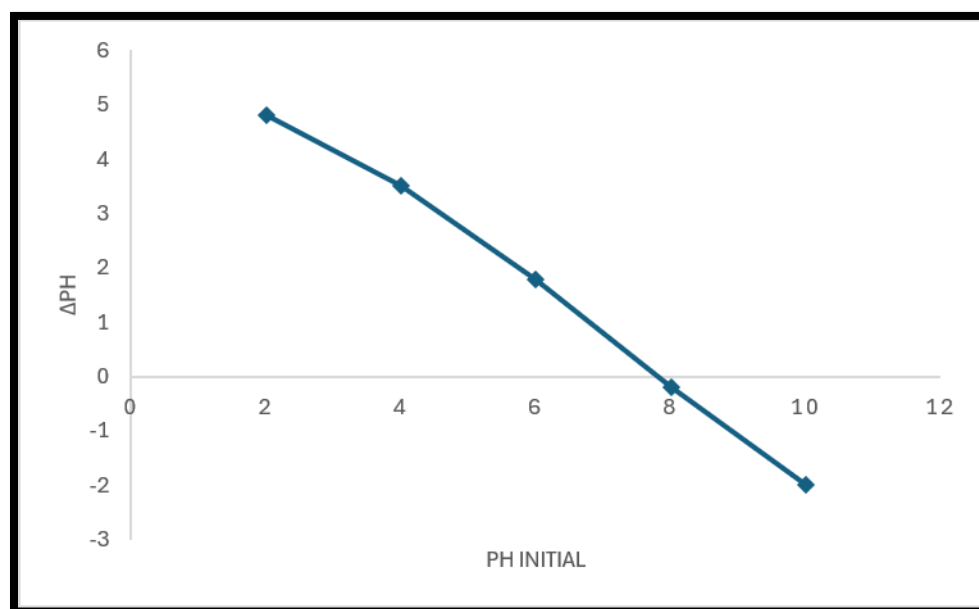


Figure III.5. Détermination du point de charge nulle (pHPZC) de ZnO NCs.

III.2. Etude de la dégradation photocatalytique du VM par le ZnO NPs biosynthétisé

III.2.1. Photolyse directe du colorant du VM

Dans le cadre de cette étude, une investigation préliminaire a été réalisée dans le but de déterminer la capacité du VM à se dégrader sous irradiation UV directe, sans l'intervention de photocatalyseur. Une solution aqueuse du colorant, préparée à une concentration de 50 mg/l, a été soumise à une irradiation à l'aide d'une lampe émettant dans l'ultraviolet.

Comme l'illustre la figure III.6. Une légère décoloration de la solution a été observée sous irradiation UV, bien que le processus soit particulièrement lent. Après 2 heures d'exposition, la concentration du VM n'a diminué que d'environ 6,8 % par rapport à sa valeur initiale. Ces résultats mettent en évidence la faible efficacité de la photolyse directe dans la dégradation de ce colorant.

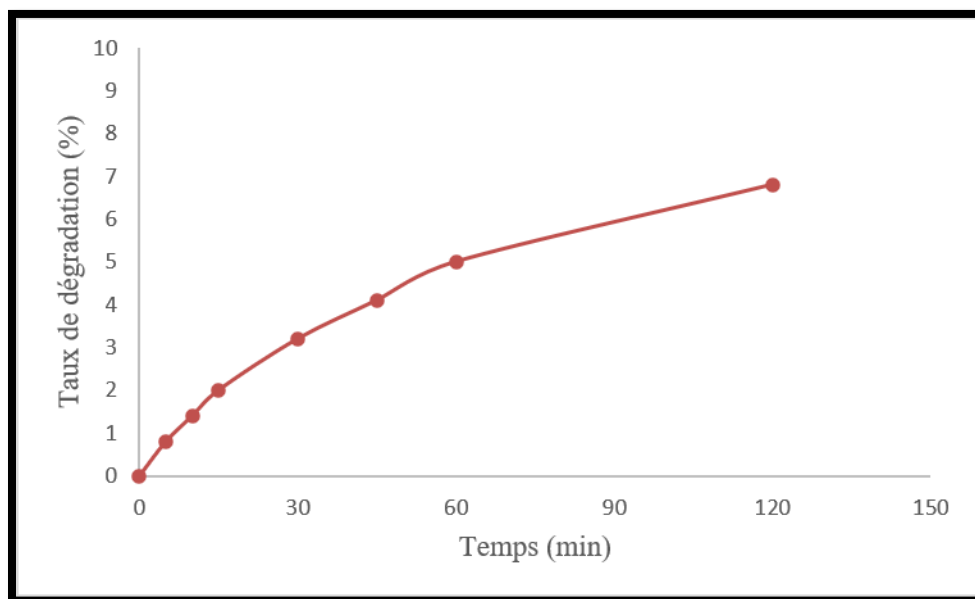


Figure III.6. Effet de la photolyse directe du [VM] à la concentration 50 mg/l

III.2.2. Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation du VM

III.2.2.1. Effet de la dose du catalyseur

La dégradation photocatalytique du VM, à une concentration de 50 mg/l, a été étudiée en faisant varier la concentration du ZnO NPs (C_{cat}) de 0.15 g/l ; 0.25 g/l ; 0.5 g/l ; 1 g/l, à un pH naturel.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.7.

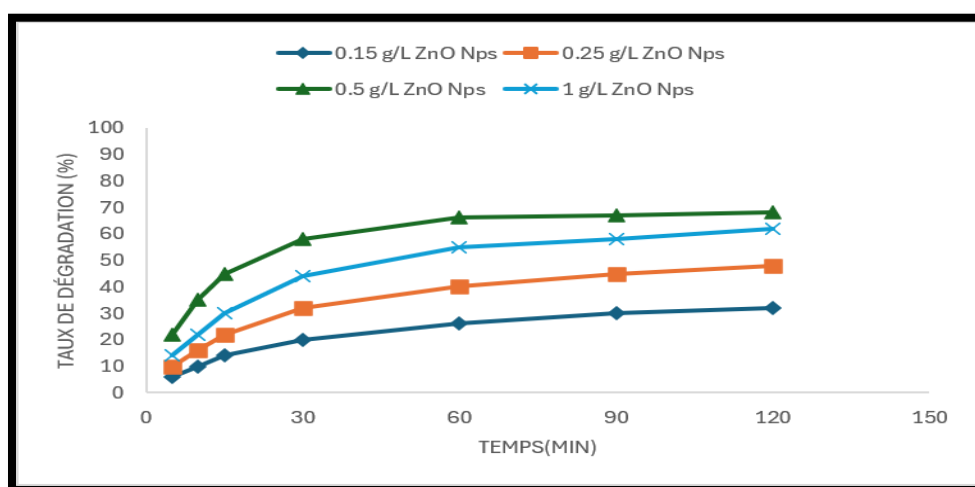


Figure III.7. Effet de la dose du catalyseur ZnO NPs sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV (**Conditions expérimentales**) : [VM] =50 mg/l, pH =naturel, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365\text{nm}$) ; t = 120 min, et température ambiante.

Le taux de photodégradation du VM, présenté dans la Figure III.7, augmente progressivement avec l'augmentation de la dose du ZnO NPs biosynthétisé jusqu'à atteindre une valeur maximale pour 0,5 g/L. Cette amélioration peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface du photocatalyseur ainsi qu'à une génération plus importante des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et superoxydes ($\text{O}_2\bullet^-$) sous irradiation lumineuse, favorisant ainsi la dégradation des molécules du colorant [53].

Cependant, au-delà de cette concentration (1g/L), une légère diminution du rendement photocatalytique est observée. Ce comportement peut être expliqué par l'agglomération des ZnO NPs à forte concentration, entraînant une réduction de la surface active accessible. Par ailleurs, l'excès de photocatalyseur augmente la turbidité de la suspension et limite la pénétration de la lumière dans le milieu réactionnel, ce qui réduit l'activation des nanoparticules et diminue l'efficacité globale du procédé photocatalytique [54].

III.2.2.2. Effet du pH initial de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude de photocatalyse ; l'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide-solution, qui par conséquence affecte les processus d'adsorption-désorption et les paires photos générées (h^+ / e^-) à la surface de la particule du semi-conducteur [55, 56].

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de dégradation du VM, des expériences ont été réalisées à des pH différents, allant de 2 à 9 sur 100 ml du VM à concentration initiale de 50 mg/l une dose de 0,5 g/l du catalyseur. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8.

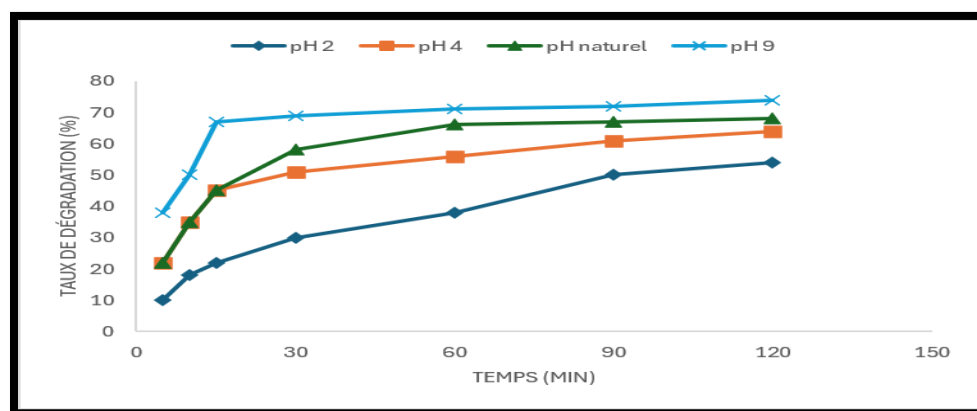


Figure III.8. Effet du pH sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO NPs (**Conditions expérimentales**) : [VM] = 50 mg/l, C_{cat} = 0,5g/l, irradiation UV (λ_{max} = 365nm) ; t = 120 min, et température ambiante.

Les résultats obtenus montrent que le pH du milieu influence fortement l'efficacité de la photodégradation du VM par les ZnO NPs. Le rendement photocatalytique augmente progressivement avec l'augmentation du pH, et la meilleure dégradation est obtenue à pH = 9, atteignant 74 % après 120 min d'irradiation UV.

En milieu acide (pH = 2), la dégradation reste relativement faible, ce qui peut être attribué à la dissolution partielle du ZnO NPs ainsi qu'à une moindre génération des espèces réactives oxydantes. À pH naturel et légèrement acide, une amélioration progressive de la dégradation est observée grâce à une meilleure stabilité du photocatalyseur et à une production plus importante des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$).

En milieu basique (pH = 9), l'efficacité photocatalytique devient maximale. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation des ions OH^- à la surface du photocatalyseur, favorisant la formation des radicaux hydroxyles ($HO\bullet$), principaux agents responsables de la dégradation des molécules du colorant. De plus, la surface du ZnO NPs devient plus favorable aux interactions avec le VM, ce qui améliore la cinétique globale du procédé photocatalytique.

III.2.2.3. Effet de la concentration initiale du [VM]₀

L'effet de la concentration initiale du VM sur son taux de photodégradation a été étudié pour des concentrations variant de 25 à 100 mg/l, dans des conditions optimisées : pH = 9, dose de catalyseur de 0,5 g/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9.

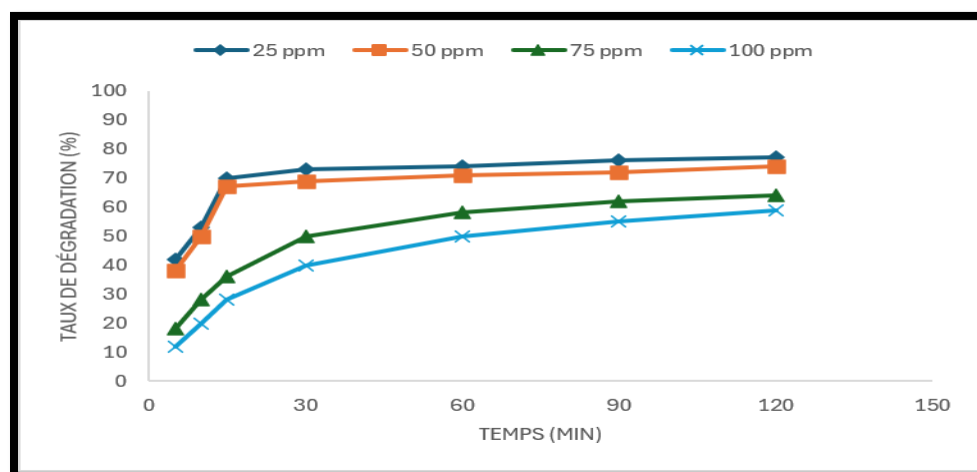


Figure III.9. Effet de la concentration du [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO NPs

(Conditions expérimentales) : C_{cat} = 0,5 g/l, pH = 9, irradiation UV

(λ_{max} = 365 nm) ; t = 120 min, et température ambiante.

Les résultats obtenus montrent que la concentration initiale du VM influence l'efficacité de la photodégradation. Le taux de dégradation diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du colorant. Après 120 minutes, les rendements de dégradation atteignent environ 77% pour 25 ppm et seulement 59 % pour 100 ppm.

À faible concentration, les molécules du colorant sont plus facilement adsorbées sur la surface du photocatalyseur et réagissent plus rapidement avec les radicaux actifs générés sous irradiation. En revanche, à forte concentration, la surface du catalyseur devient progressivement saturée et une partie du rayonnement lumineux est absorbée par l'excès de colorant, ce qui réduit l'activation du photocatalyseur et ralentit la cinétique de dégradation [57].

III.2.2.4. Effet de la température sur la dégradation du VM

L'effet de la température sur la photodégradation du VM a été étudié à 20, 30, 40 et 50 °C, dans des conditions constantes [VM] = 50 mg/l, pH = 9, dose de catalyseur = 0,5 g/L. Les résultats sont présentés dans la Figure III.10.

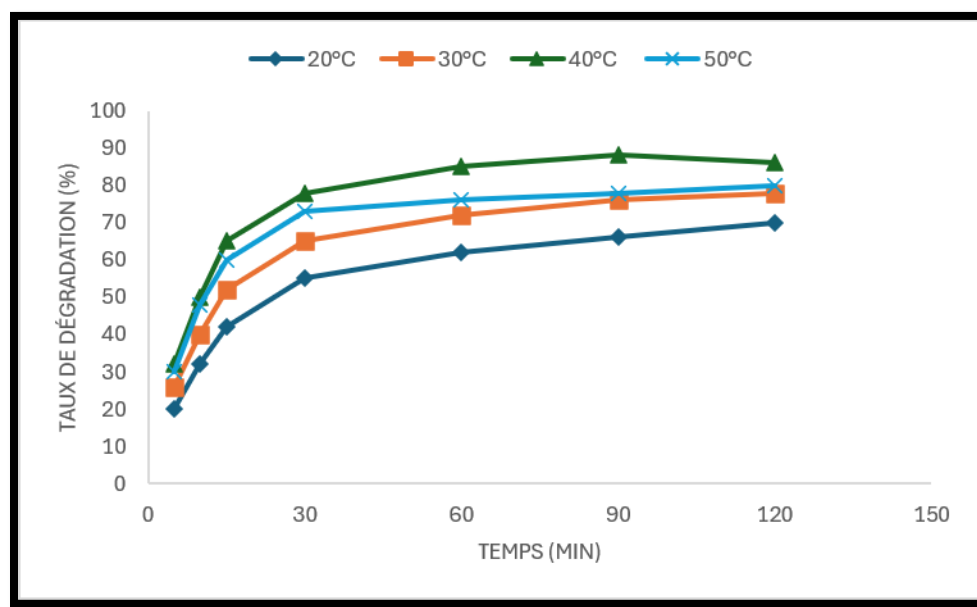


Figure III.10. Effet de la température sous irradiation UV en présence de ZnO NPs

(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,5g/l, pH =9, irradiation UV (λ_{max} = 365nm) ; t = 120 min)

Les résultats obtenus montrent que la température influence fortement l'efficacité de la photodégradation du VM. Globalement, une augmentation de la température améliore le rendement jusqu'à une valeur optimale de 40 °C.

À cette température, le taux de dégradation atteint environ 86 % après 120 minutes, contre 70 % à 20 °C. Cette amélioration peut être expliquée par l'augmentation de l'énergie thermique du système, qui favorise la diffusion des molécules de colorant vers la surface du photocatalyseur et améliore leur interaction avec les sites actifs. De plus, l'augmentation de la température accélère la cinétique des réactions photochimiques et facilite le transfert de charge au sein du système catalytique [58].

Cependant, au-delà de 40 °C, une diminution du rendement est observée. À 50 °C, le taux de dégradation chute à environ 80 % à 120 minutes. Cette baisse peut être attribuée à plusieurs facteurs. D'une part, une température élevée peut favoriser la recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+), réduisant ainsi la production des espèces oxydantes responsables de la dégradation du colorant. D'autre part, une agitation thermique excessive peut entraîner une désorption des molécules de colorant de la surface du catalyseur, diminuant leur temps de contact

avec les sites actifs. Enfin, une instabilité relative du système photocatalytique à haute température peut également contribuer à la diminution de l'efficacité globale [59]. Ainsi, 40 °C apparaît comme la température optimale pour ce procédé photocatalytique, au-delà de laquelle les effets thermiques deviennent défavorables

III.2.2.5. Effet de la concentration initiale de $[H_2O_2]$

L'effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation du VM a été étudié dans des conditions opératoires fixées à pH 9 avec une dose de catalyseur de 0,5 g/L et une concentration initiale du colorant de 50 mg/l. Les résultats montrent que l'ajout de H_2O_2 améliore nettement la dégradation du VM par rapport à l'expérience témoin (sans H_2O_2),

La figure III.11. Illustre l'évolution du taux de dégradation du VM en fonction de différentes concentrations initiales de H_2O_2 .

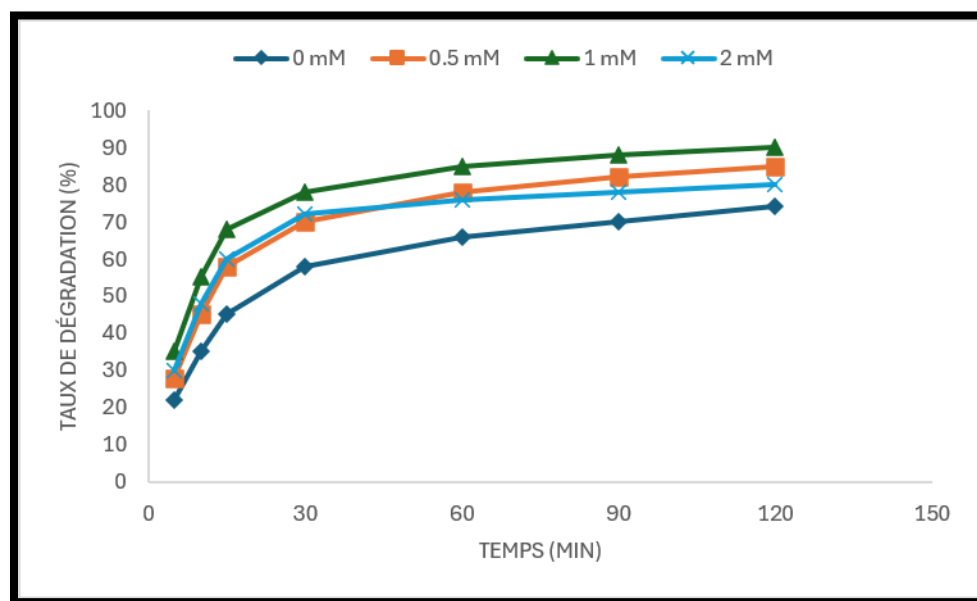


Figure III.11. Effet de la concentration de $[H_2O_2]$ sous irradiation UV en présence de ZnO NPs
(Conditions expérimentales) : $[VM] = 50\text{mg/l}$, $C_{cat} = 0,5\text{g/l}$, $\text{pH} = 9$, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365\text{nm}$) ; $t = 120\text{ min}$, et température ambiante.

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de H_2O_2 améliore significativement l'efficacité de la photodégradation du VM, avec une évolution dépendant de la concentration utilisée. Les courbes obtenues indiquent qu'une concentration optimale de 1 mM permet d'atteindre le meilleur rendement, soit environ 90 % après 120 minutes. À cette concentration, la génération de radicaux

hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) est maximisée, ce qui favorise l'oxydation rapide et efficace des molécules de colorant.

À faibles concentrations (0–0,5 mM), les performances restent plus limitées (74–85 % à 120 min), ce qui s'explique par une production insuffisante de radicaux $\bullet\text{OH}$, entraînant une cinétique de dégradation plus lente.

En revanche, à concentration plus élevée (2 mM), le rendement diminue légèrement (80 % à 120 min). Ce comportement est attribué à deux effets principaux : d'une part, l'excès de H_2O_2 peut entrer en compétition avec le colorant pour les sites actifs du photocatalyseur ; d'autre part, le H_2O_2 agit comme piègeur de radicaux $\bullet\text{OH}$, réduisant leur disponibilité et limitant ainsi l'efficacité du processus photocatalytique.

Ainsi, 1 mM représente la concentration optimale de H_2O_2 pour ce système, au-delà de laquelle les effets inhibiteurs deviennent dominants.

III.2.2.6. Effet de la source lumineuse sur la photodégradation du VM

La Figure III.12 met en évidence l'impact de la nature du rayonnement lumineux sur l'efficacité photocatalytique du ZnO NPs. Dans la dégradation du VM. Trois sources lumineuses ont été comparées : la lumière UV, la lumière LED, et le rayonnement solaire naturel.

Les résultats obtenus montrent que la lampe UV présente la meilleure activité photocatalytique, atteignant un taux de dégradation d'environ 86 % après 120 minutes d'irradiation. La lumière solaire montre également une efficacité importante avec un rendement maximal voisin de 79%, tandis que la lumière LED présente la plus faible performance photocatalytique avec une dégradation finale d'environ 46 % dans les mêmes conditions expérimentales.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée aux caractéristiques énergétiques et spectrales de chaque source lumineuse. La lampe UV fournit une irradiation riche en photons ultraviolets capables d'exciter efficacement les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du ZnO biosynthétisé, favorisant ainsi la formation des espèces oxydantes actives telles que les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$) responsables de la dégradation du colorant [60-61].

Le rayonnement solaire présente également une bonne efficacité grâce à la présence simultanée d'une fraction UV et visible [58], permettant l'activation partielle du photocatalyseur. Cependant, son rendement reste légèrement inférieur à celui de la lampe UV en raison des variations naturelles de l'intensité lumineuse et de la plus faible concentration en rayonnement ultraviolet.

En revanche, la lumière LED utilisée montre une activité photocatalytique plus limitée. Cette faible efficacité peut être expliquée par une énergie photonique insuffisante pour assurer une excitation optimale du ZnO NPs et générer une quantité importante d'espèces réactives oxydantes. Par conséquent, la vitesse de dégradation du colorant demeure plus faible comparativement aux irradiations UV et solaire [62].

Ces résultats confirment que l'efficacité photocatalytique du ZnO biosynthétisé dépend fortement de la nature de la source lumineuse utilisée. La lampe UV apparaît ainsi comme la source la plus performante pour la dégradation du colorant étudié, tandis que le rayonnement solaire représente une alternative intéressante, économique et écologique pour les applications de dépollution photocatalytique.

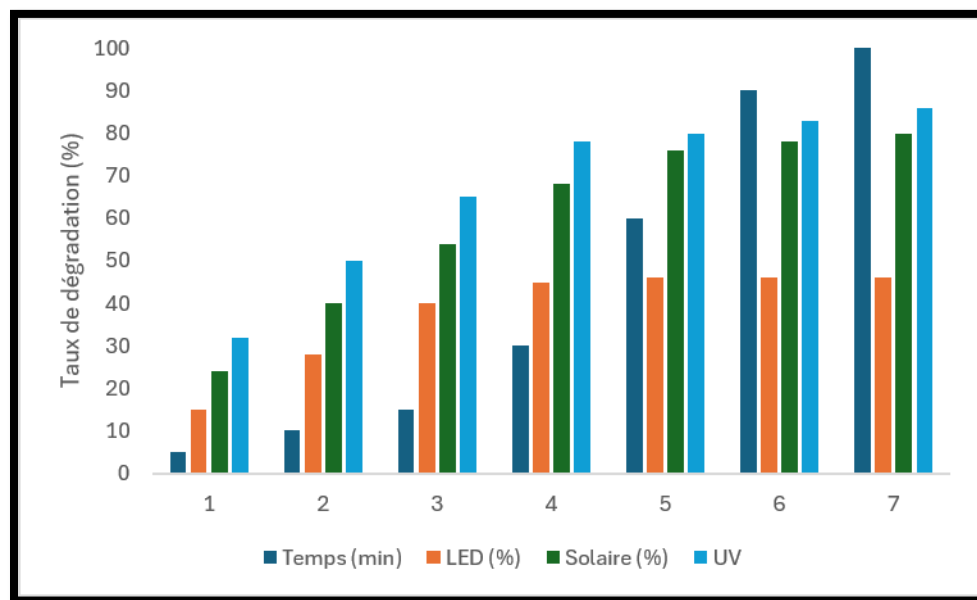


Figure III.12. Effet de la lumière sur photodégradation du [VM] en présence de ZnO NPs
(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,5g/l, pH =9, t = 120 min.

III.2.2.7. Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation

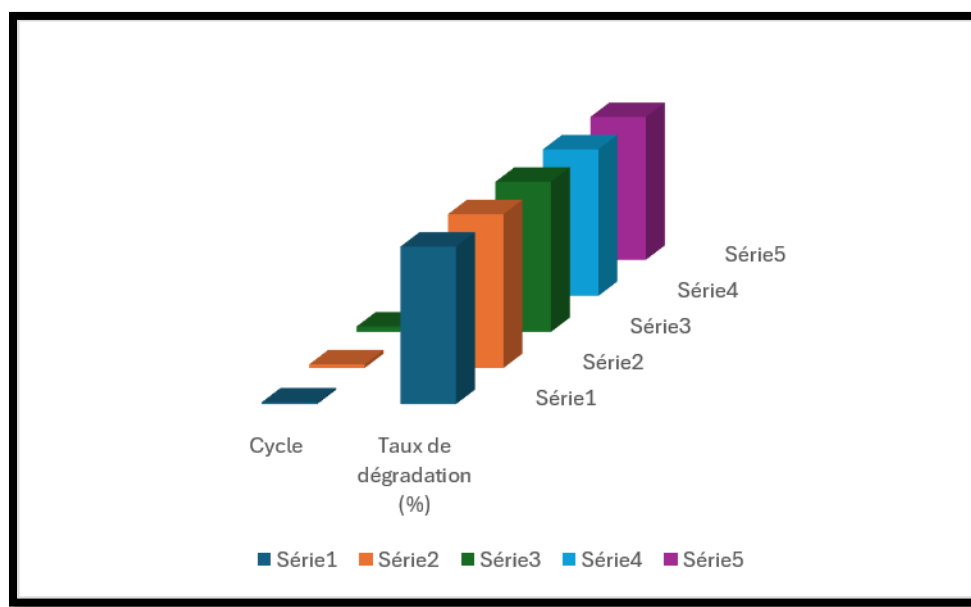


Figure III.13. Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation du [VM] en présence de ZnO NPs (**Conditions expérimentales**) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,5g/l, pH =9, t = 120 min)
 Les résultats du test de réutilisation montrent que le photocatalyseur conserve une activité photocatalytique relativement élevée après plusieurs cycles successifs. Une légère diminution du rendement de dégradation est observée au cours des cycles, passant de 86 % au premier cycle à environ 78 % au cinquième cycle. Cette baisse progressive peut être attribuée à la perte partielle du catalyseur lors des étapes de récupération et de lavage, ainsi qu'à l'occupation des sites actifs par des intermédiaires réactionnels adsorbés à la surface du matériau. Malgré cette diminution, le photocatalyseur présente une bonne stabilité et une réutilisabilité satisfaisante, ce qui confirme son potentiel pour les applications photocatalytiques.

III.3. Effet du pourcentage de CuO sur l'activité photocatalytique du nanocomposite CuO–ZnO

Afin de déterminer la composition optimale du nanocomposite CuO–ZnO, différents pourcentages de CuO (7, 9 et 11 %) ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales pour la dégradation photocatalytique du VM. Les essais ont été réalisés sous irradiation lumineuse en utilisant une concentration initiale du colorant de 50 mg/L, une dose de photocatalyseur de 0,5 g/L et un temps d'irradiation de 120 min.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité photocatalytique varie en fonction du pourcentage de CuO incorporé dans la structure du ZnO. L'amélioration de l'activité photocatalytique du

nanocomposite peut être attribuée à une meilleure séparation des paires électron/trou ainsi qu'à une réduction de la recombinaison des charges photogénérées.

Le composite présentant le rendement de dégradation le plus élevé a été considéré comme la composition optimale et retenu pour les études d'optimisation ultérieures, notamment l'effet du pH, de la dose du photocatalyseur, de la concentration initiale du colorant et du temps d'irradiation.

Cette amélioration de l'activité photocatalytique confirme l'effet synergique entre CuO et ZnO au sein du nanocomposite, favorisant ainsi une meilleure dégradation du VM.

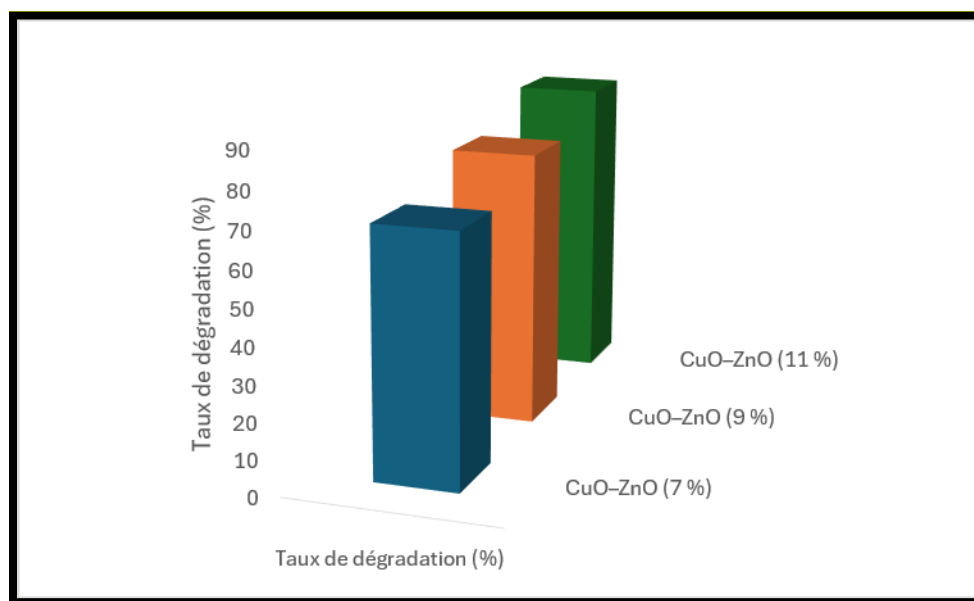


Figure III.14. Effet des du pourcentage de CuO sur l'activité photocatalytique

(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,5g/l, pH =9, t = 120 min)

La Figure III.14. présente l'influence du pourcentage de CuO sur la dégradation photocatalytique du VM par les nanocomposites CuO-ZnO. Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation augmente progressivement avec l'augmentation du pourcentage de CuO, atteignant son maximum pour le composite contenant 11 % de CuO.

Le nanocomposite CuO-ZnO (11 %) présente le meilleur rendement photocatalytique, ce qui suggère qu'une teneur plus élevée en CuO favorise la formation d'une hétérojonction plus efficace entre CuO et ZnO. Cette structure améliore la séparation des charges photogénérées et réduit la recombinaison des paires électron/trou, conduisant ainsi à une augmentation de la production des espèces oxydantes actives responsables de la dégradation du colorant.

L'amélioration observée peut également être attribuée à une meilleure absorption de la lumière visible grâce à la présence accrue de CuO, semi-conducteur de faible bande interdite, ce qui favorise le transfert des électrons et améliore l'activité photocatalytique globale du composite.

Par conséquent, le nanocomposite CuO–ZnO (11%) a été sélectionné comme photocatalyseur optimal pour les études expérimentales ultérieures en raison de sa performance supérieure dans la dégradation du VM.

III.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation du VM par le nanocomposite CuO–ZnO (11%)

III.3.1.1. Effet de la dose du catalyseur

La dégradation photocatalytique du VM, à une concentration de 50 mg/l, a été étudiée en faisant varier la concentration du CuO–ZnO NCs (C_{cat}) de 0.15 g/l ; 0.25 g/l ; 0.5 g/l ; 1 g/l, à un pH naturel. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.15

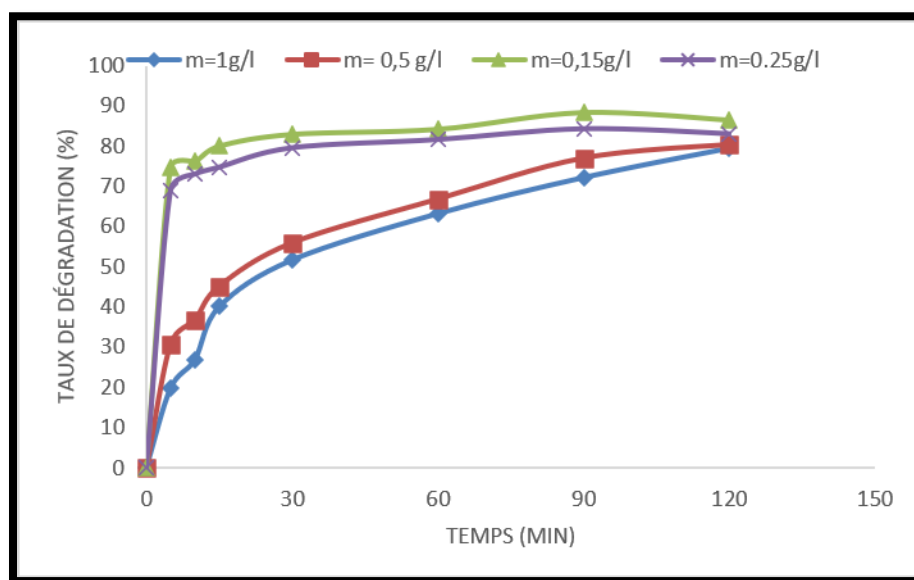


Figure III.15. Effet de la dose du catalyseur CuO–ZnO NCs sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV (**Conditions expérimentales**) : [VM] =50 mg/l, pH naturel, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365\text{nm}$) ; $t = 120$ min, et température ambiante.

La figure III.15 présente l'effet de la dose du nanocomposite CuO–ZnO sur la dégradation photocatalytique du VM. Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation augmente progressivement avec le temps pour toutes les doses étudiées. L'augmentation de la dose de 0,15 à

0,5 g/L améliore significativement le rendement de dégradation, qui atteint une valeur maximale de 88,33 % après 90 min d'irradiation.

Cette amélioration est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface du photocatalyseur, favorisant la génération des espèces oxydantes responsables de la dégradation du colorant. Cependant, une augmentation supplémentaire de la dose à 1 g/L entraîne une diminution de l'efficacité photocatalytique 84,21 %, probablement en raison de l'augmentation de la turbidité du milieu, de l'effet d'écran et de l'agglomération des particules, qui limitent la pénétration de la lumière et réduisent les sites actifs accessibles.

Ces résultats indiquent que la dose optimale du nanocomposite CuO–ZnO est de 0,15 g/L, qui a été retenue pour la suite des expériences.

III.3.1.2. Effet du pH initial de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude de photocatalyse ; l'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide-solution, qui par conséquent affecte les processus d'adsorption-désorption et les paires photos générées (h^+ / e^-) à la surface de la particule du semi-conducteur [60].

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de dégradation du VM, des expériences ont été réalisées à des pH différents, allant de 2 à 9 sur 100 ml du VM à concentration initiale de 50 mg/l une dose de 0,5 g/l du catalyseur. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.16.

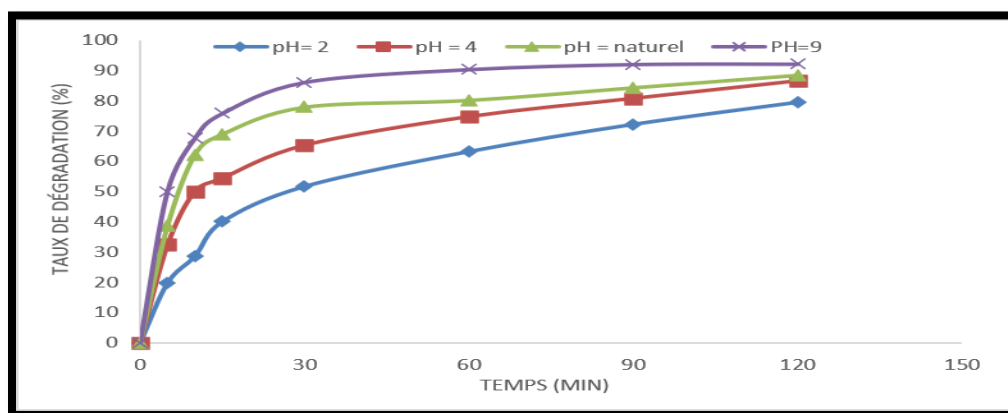


Figure III.16. Effet de PH du catalyseur CuO-ZnO NCs sur la photo dégradation du [VM] sous irradiation UV (**Conditions expérimentales**) : [VM] =50 mg/l, Ccat= 0,15g/l, irradiation UV (λ_{max} = 365nm) ;t = 120 min, et température ambiante.

La figure III.16 présente l'influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique du VM par le nanocomposite CuO–ZnO. Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation augmente avec l'augmentation du pH du milieu réactionnel. Après 120 min d'irradiation, les rendements de dégradation atteignent respectivement 79,52 %, 86,56 %, 88,46 % et 92,13 % aux pH 2, 4, naturel et 9.

La faible efficacité observée en milieu acide (pH = 2) peut être attribuée à la diminution de la formation des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui jouent un rôle essentiel dans la dégradation des molécules organiques. En revanche, l'augmentation du pH favorise la production de ces espèces oxydantes grâce à la présence accrue des ions OH^- à la surface du photocatalyseur.

Le rendement maximal obtenu à pH 9 est 92,13 % indique que les conditions alcalines sont les plus favorables à la dégradation du VM. Ce comportement est également lié à une interaction plus favorable entre la surface du photocatalyseur et les molécules du colorant, ce qui facilite les réactions d'oxydation photocatalytique.

Ainsi, pH 9 a été retenu comme pH optimal pour la suite des expériences en raison de son efficacité de dégradation la plus élevée.

Les performances photocatalytiques observées en fonction du pH sont étroitement liées aux propriétés de surface des photocatalyseurs ZnO et CuO–ZnO, déterminées par le point de charge nulle (pHPZC). En dessous du pHPZC, la surface est protonée et présente une charge positive, favorisant l'adsorption des molécules de colorant. Au-dessus du pHPZC, la déprotonation de la surface induit une charge négative, ce qui peut soit favoriser soit inhiber l'adsorption selon la nature ionique du polluant, expliquant ainsi les variations du rendement photocatalytique.

III.3.1.3. Effet de la concentration initiale du $[\text{VM}]_0$

L'effet de la concentration initiale du VM sur son taux de photodégradation a été étudié pour des concentrations variant de 25 à 100 mg/l, dans des conditions optimisées : pH = 9, dose de catalyseur de 0,5 g/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.17.

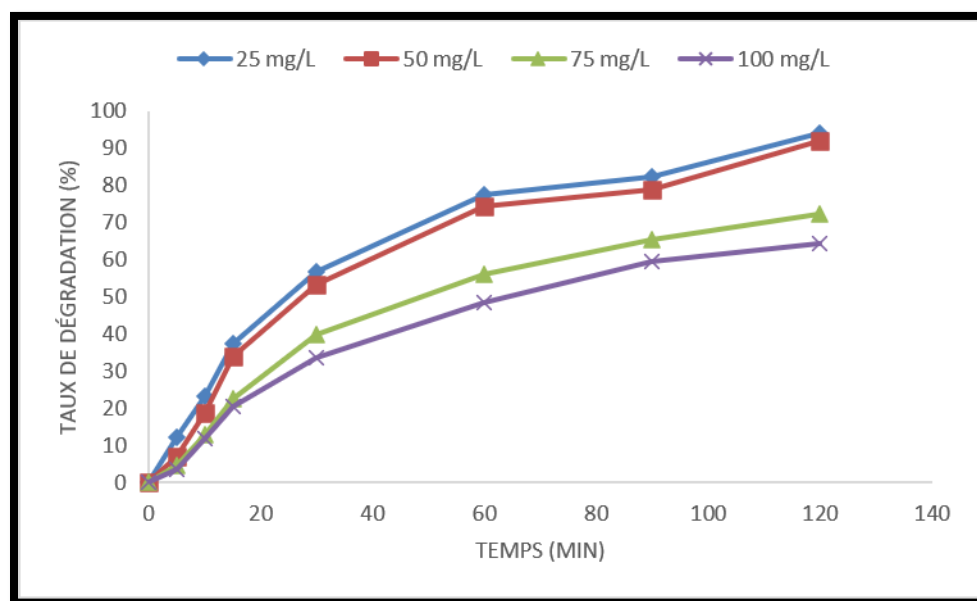


Figure III.17. Effet de la concentration du [VM] sous irradiation UV en présence de CuO-ZnO NCs (**Conditions expérimentales**) : $C_{cat} = 0,15 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 9$, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$) ; $t = 120 \text{ min}$, et température ambiante.

La figure III.17 met en évidence l'influence de la concentration initiale du VM sur les performances photocatalytiques du nanocomposite CuO–ZnO. Les résultats révèlent une diminution progressive du rendement de dégradation lorsque la concentration du colorant augmente. Après 120 min d'irradiation, les taux de dégradation atteignent 94 %, 92,1 %, 72,4 % et 64,4 % pour des concentrations initiales de 25, 50, 75 et 100 mg/L, respectivement.

Les rendements les plus élevés sont observés aux faibles concentrations (25 et 50 mg/L), où le rapport entre le nombre de molécules de colorant et les sites actifs du photocatalyseur demeure favorable. À mesure que la concentration augmente, davantage de molécules de colorant occupent les sites actifs disponibles et absorbent une partie du rayonnement incident, ce qui limite la génération des espèces réactives responsables de la dégradation [62].

III.3.1.4. Effet de la température sur la dégradation du VM

L'effet de la température sur la photodégradation du VM a été étudié à 20, 30, 40 et 50 °C, dans des conditions constantes ([VM] = 50 mg/l, $\text{pH} = 9$, dose de catalyseur = 0,5 g/L. Les résultats sont présentés dans la Figure III.18.

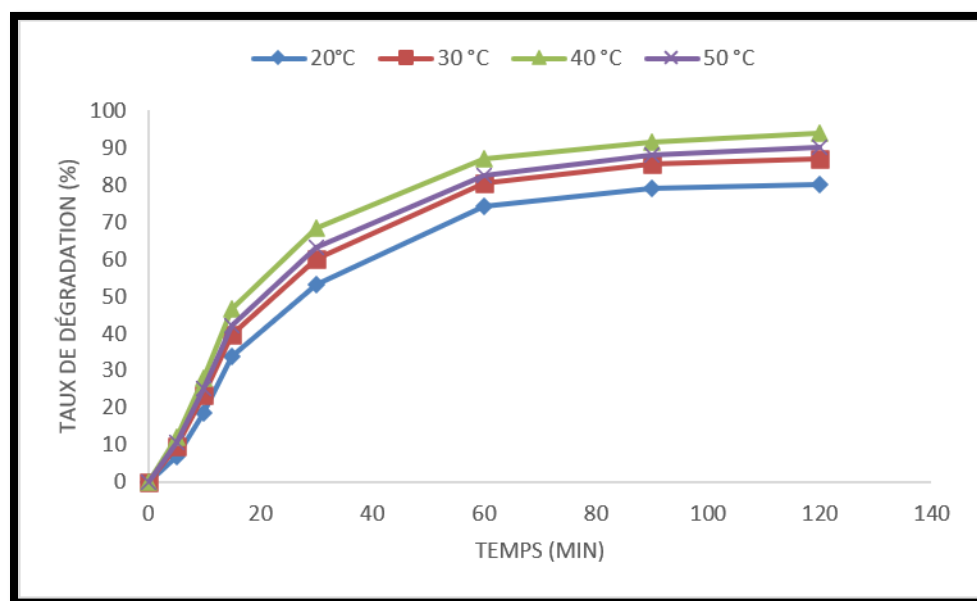


Figure III.18. Effet de la température sous irradiation UV en présence de CuO-ZnO NCs

(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,15g/l, pH =9, irradiation UV

(λ_{max} = 365nm) ; t = 120 min)

La Figure III.18 illustre l'influence de la température de réaction sur la dégradation photocatalytique du vert de malachite par le nanocomposite CuO–ZnO. Les résultats montrent que l'augmentation de la température de 20 à 40 °C améliore progressivement l'efficacité de dégradation, le rendement passant de 80 % à 94 % après 120 min d'irradiation. Cette amélioration peut être attribuée à l'accélération des transferts de masse entre le colorant et la surface du photocatalyseur ainsi qu'à l'augmentation de la vitesse des réactions d'oxydation. La température favorise également la formation des espèces réactives impliquées dans la dégradation du VM [63]. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température jusqu'à 50 °C entraîne une légère diminution du rendement de dégradation 90 %. Cette baisse peut être liée à une augmentation de la recombinaison des paires électron-trou ou à une diminution de l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur à des températures plus élevées. Le rendement maximal de 94 % est obtenu à 40 °C, indiquant que cette température constitue la condition optimale pour la dégradation photocatalytique du VM par le CuO–ZnO NCs.

III.3.1.5. Effet de la concentration initiale de [H₂O₂]

L'effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation du VM a été étudié dans des conditions opératoires fixées à pH=9 avec une dose de catalyseur de 0,5 g/L et une concentration initiale du colorant de 50 mg/l. Les résultats montrent que l'ajout de H_2O_2 améliore nettement la dégradation du VM par rapport à l'expérience témoin (sans H_2O_2),

La figure III.19. Illustre l'évolution du taux de dégradation du VM en fonction de différentes concentrations initiales de H_2O_2 .

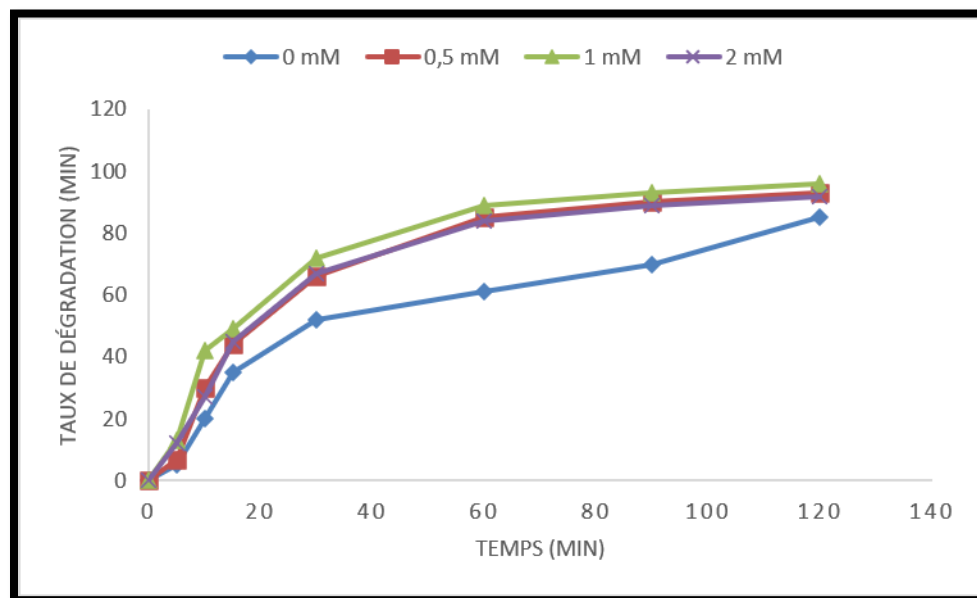


Figure III.19. Effet de la concentration de $[H_2O_2]$ sous irradiation UV en présence de CuO-ZNO NCs (**Conditions expérimentales**) : $[VM] = 50\text{mg/l}$, $C_{cat} = 0,15\text{g/l}$, pH =9, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365\text{nm}$) ; $t = 120\text{ min}$, et température ambiante.

La Figure III.19 montre l'influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur l'efficacité de dégradation photocatalytique du VM par le CuO–ZnO NCs. Les résultats indiquent qu'une augmentation de la concentration en H_2O_2 de 0 à 1 mM améliore progressivement le rendement de dégradation, qui passe de 93 % à 96 % après 120 min d'irradiation.

Cette amélioration est attribuée au rôle du H_2O_2 comme accepteur d'électrons et source supplémentaire de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), espèces hautement oxydantes responsables de la dégradation des molécules organiques. L'ajout modéré de H_2O_2 favorise ainsi la séparation des charges photogénérées et augmente l'efficacité du processus photocatalytique [64].

Toutefois, lorsque la concentration en H_2O_2 est portée à 2 mM, le rendement diminue légèrement pour atteindre 92 %. Cette diminution peut être expliquée par l'excès de H_2O_2 qui agit comme un

piégeur des radicaux hydroxyles, réduisant ainsi la quantité d'espèces oxydantes disponibles pour la dégradation du colorant.

III.3.1.6. Effet de la source lumineuse sur la photodégradation du VM

La Figure III.20 compare l'influence de différentes sources lumineuses (UV, solaire et LED) sur l'efficacité de dégradation du VM par le CuO–ZnO NCs. Les résultats montrent que l'efficacité photocatalytique dépend fortement de la nature de la source d'irradiation.

Après 120 min de traitement, le rendement de dégradation atteint 94 % sous irradiation UV, contre 88 % sous lumière solaire et seulement 60 % sous LED. Cette différence met en évidence la supériorité de l'irradiation UV pour activer efficacement le nanocomposite CuO–ZnO.

La meilleure performance sous UV peut être expliquée par l'énergie photonique plus élevée, capable de générer un plus grand nombre de paires électron-trou dans le photocatalyseur, ce qui favorise la formation des espèces réactives responsables de l'oxydation du colorant. La lumière solaire, bien que moins énergétique, reste efficace en raison de sa composition partiellement UV-visible. En revanche, la LED présente une efficacité plus faible, due à une énergie photonique insuffisante pour une activation optimale du matériau.

Ainsi, les résultats confirment que la source UV constitue la condition la plus efficace pour la dégradation du vert de malachite, avec un rendement maximal de 94 % après 120 min.

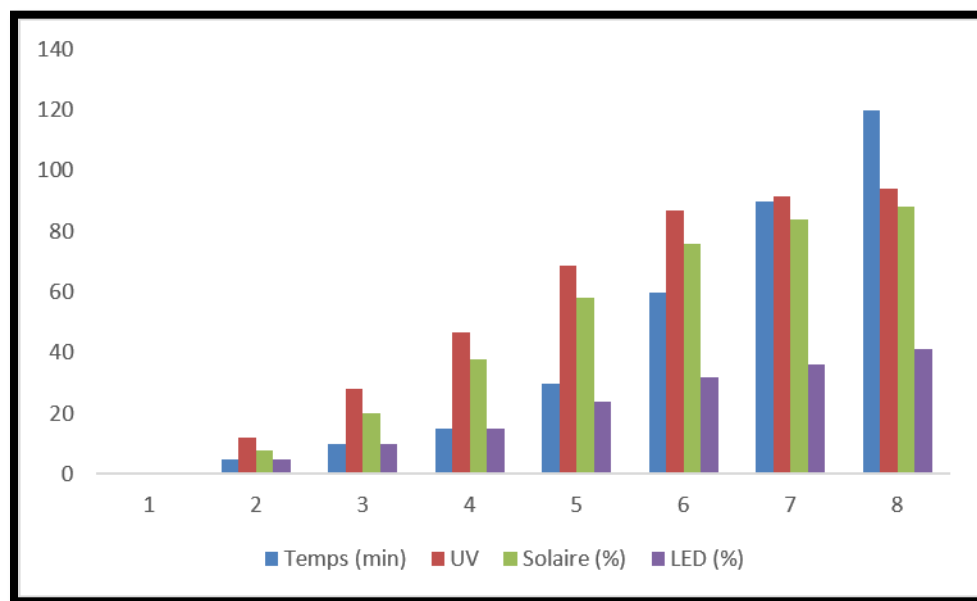


Figure III.20. Effet de la lumière sur photodégradation du [VM] en présence de CuO-ZNO NCs
(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,15g/l, pH =9, t = 120 min.

III.3.1.7. Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation

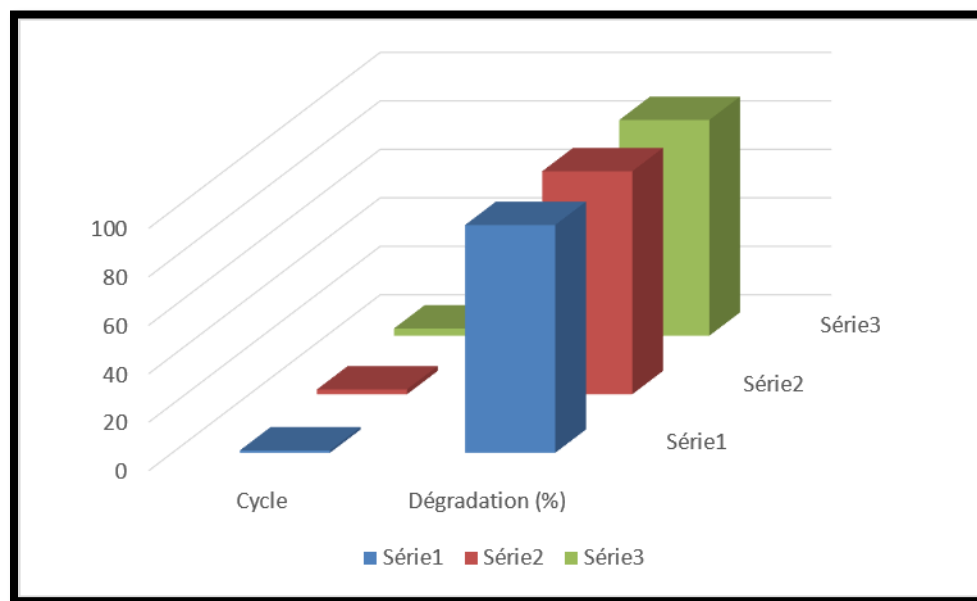


Figure III.21. Effet des cycles de réutilisation sur l'efficacité de dégradation du [VM] en présence de CuO-ZnO NCs

(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 0,15g/l, pH =9, t = 120 min.

La FigureIII.21 présente la stabilité du nanocomposite CuO–ZnO au cours de plusieurs cycles successifs de dégradation du vert de malachite. Les résultats montrent une légère diminution de l'efficacité photocatalytique après chaque cycle.

Le rendement de dégradation diminue de 94 % au premier cycle à 92 % au deuxième cycle, puis à 89 % au troisième cycle. Cette diminution reste faible, ce qui indique une bonne stabilité du matériau. Cette baisse peut être attribuée à une perte partielle des sites actifs à la surface du photocatalyseur ainsi qu'à l'adsorption de produits intermédiaires sur sa surface au cours des cycles successifs.

III.4. Etude de la dégradation photocatalytique du VM par le ZnO commercial

III.4.1. Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation du VM

III.4.1.1. Effet de la dose du catalyseur

Un volume de 100 mL de la solution de VM est introduit dans le photoréacteur, puis mélangé à différentes quantités de ZnO commercial. Le mélange est agité pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption, puis exposé à une irradiation pendant 3 heures. Au cours de cette période, des échantillons de 5 mL ont été prélevés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre, à des intervalles de 5, 15, 30, 60, 120. Les résultats sont présentés dans la Figure III.22.

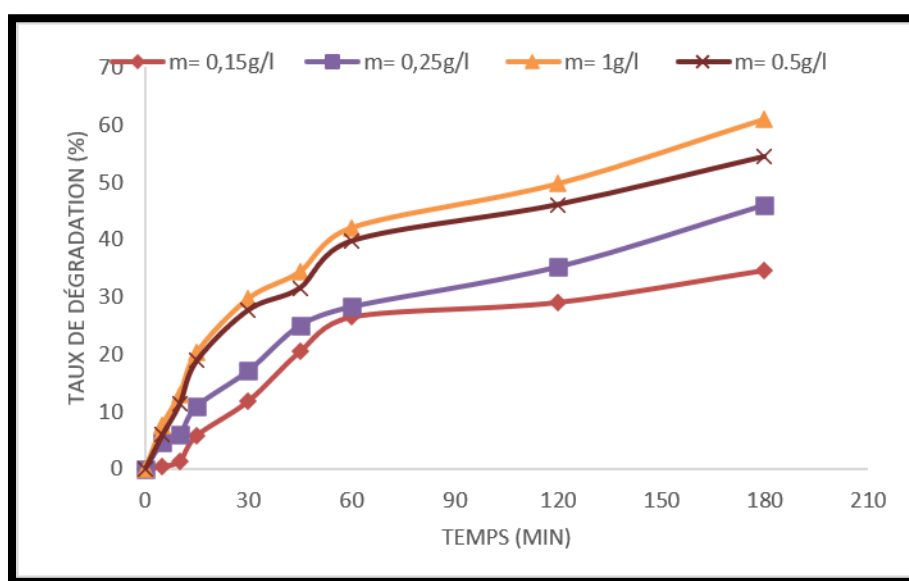


Figure III.22. Effet de la dose du catalyseur ZnO commercial sous irradiation UV
(Conditions expérimentales) : [VM] = 50 mg/l, pH 9, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365$) ; t = 120 min, et température ambiante.

Les résultats obtenus avec un volume de 100 mL de solution de vert de malachite montrent que le rendement de dégradation augmente progressivement avec l'augmentation de la masse du ZnO commercial. Après 180 minutes d'irradiation, les taux de dégradation atteignent respectivement 34,61 %, 46,08 %, 54,43 % et 60,93 % pour des masses de 0,15 g/L, 0,25 g/L, 0,5 g/L et 1 g/L.

Cette amélioration de l'activité photocatalytique avec l'augmentation de la masse du catalyseur s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface du ZnO Commercial. Une quantité plus importante de photocatalyseur favorise l'absorption de la lumière et la génération des paires électron-trou, conduisant à la formation d'espèces oxydantes réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), responsables de la dégradation des molécules de vert de malachite [65].

L'augmentation du rendement observée jusqu'à 1 g/L indique que, dans les conditions expérimentales étudiées, la quantité de catalyseur n'a pas encore atteint le seuil où les phénomènes de diffusion de la lumière ou d'agglomération des particules deviennent limitants. Ainsi, l'augmentation de la masse du ZnO Commercial continue d'améliorer la disponibilité des sites actifs et l'efficacité globale du procédé photocatalytique.

Par conséquent, la masse de 1 g/L a été retenue comme masse optimale, puisqu'elle permet d'obtenir le rendement de dégradation le plus élevé (60,93 %) après 180 minutes d'irradiation

III.4.1.2. Effet du pH initial de la solution

Le pH est un facteur déterminant qui influence à la fois les propriétés de surface des solides et l'état ionique du polluant, en fonction de son pKa. Lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porte des groupes fonctionnels chargés, les interactions électrostatiques entre ce composé et le ZnO commercial deviennent particulièrement importantes [66]. Les résultats sont présentés dans la Figure III.23.

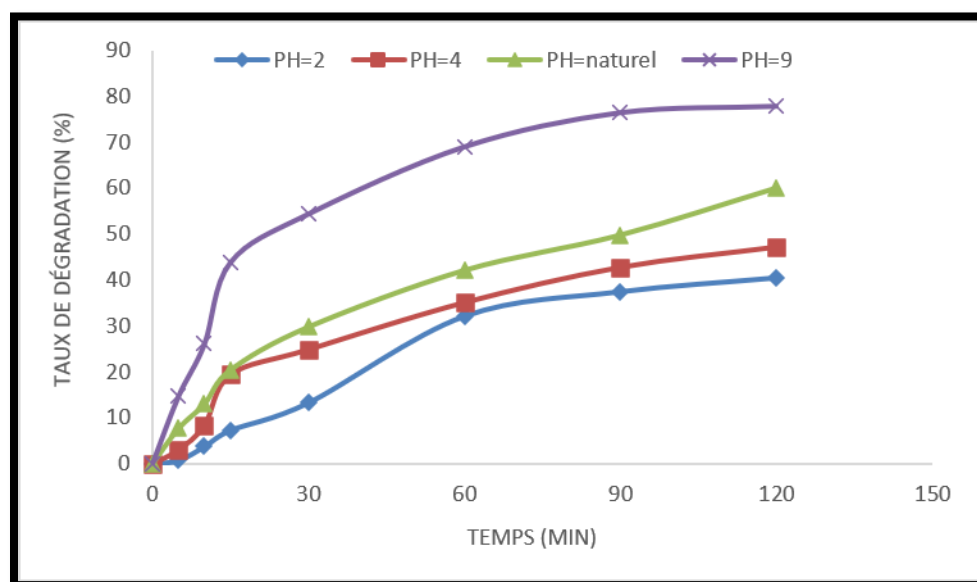


Figure III.23. Effet du pH de la solution sous irradiation UV en présence de ZnO commercial
(Conditions expérimentales) : [VM] = 50 mg/l, Ccat = 1 g/l, irradiation UV (λ_{max} = 365 nm) ;
t = 120 min, et température ambiante.

Le pH du milieu réactionnel constitue un paramètre important influençant l'efficacité de la dégradation photocatalytique du vert de malachite. Les résultats obtenus montrent que le rendement de dégradation augmente progressivement avec l'augmentation du pH. Après 120

minutes d'irradiation, les taux de dégradation atteignent respectivement 40,42 %, 47,15 %, 59,93 % et 77,82 % pour des valeurs de pH égales à 3, naturel, 6 et 9.

Cette évolution peut être expliquée par l'influence du pH sur la charge de surface du ZnO Commercial et sur la formation des espèces oxydantes responsables de la dégradation du colorant. Le ZnO Commercial possède un point de charge nulle (PCN) situé généralement autour de 9. Lorsque le pH augmente et se rapproche de cette valeur, la concentration en ions hydroxydes (OH^-) dans le milieu devient plus importante, favorisant la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sous irradiation. Ces radicaux sont fortement oxydants et participent activement à la dégradation des molécules de vert de malachite.

Par ailleurs, le vert de malachite étant un colorant cationique, les interactions électrostatiques entre le colorant et la surface du photocatalyseur sont également influencées par le pH. En milieu basique, les conditions deviennent plus favorables à l'adsorption du colorant et à son attaque par les espèces réactives générées à la surface du ZnO Commercial.

À l'inverse, en milieu acide ($\text{pH} = 2$), la faible concentration en ions hydroxydes limite la production des radicaux hydroxyles, ce qui réduit l'efficacité du procédé photocatalytique. De plus, la dissolution partielle du ZnO Commercial en milieu fortement acide peut contribuer à la diminution de son activité photocatalytique.

Ainsi, parmi les valeurs étudiées, le pH 9 apparaît comme le pH optimal, permettant d'obtenir le rendement de dégradation le plus élevé (77,82 %) après 120 minutes d'irradiation.

III.4.1.3. Effet de la concentration de VM

Un volume de 100 mL de solution de VM, préparée à différentes concentrations (25, 50, 75 et 100 mg/l), est introduit dans un photoréacteur et mélangé avec 1 g/l de poudre de ZnO. Le mélange est agité pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption, puis soumis à une irradiation pendant 2 heures. Au cours de cette période, des échantillons de 5 mL sont prélevés à l'aide d'une seringue munie d'un filtre aux temps suivants : 5, 15, 30, 60, 90, 120 minutes.

Les résultats sont présentés dans la Figure III.24.

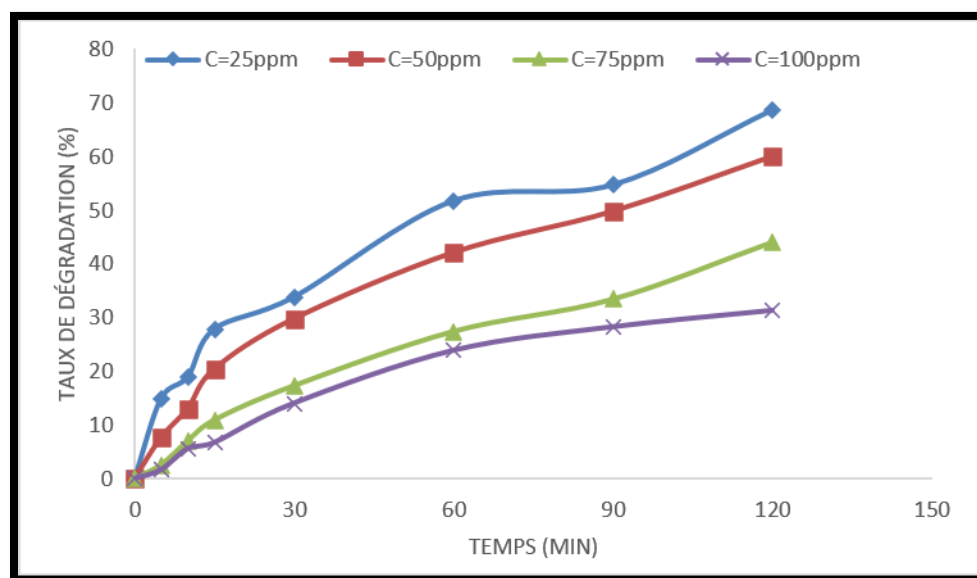


Figure III.24. Effet de concentration de [VM] sous irradiation UV en présence de ZnO commercial

(Conditions expérimentales) : C_{cat} = 1g/l, pH =9, irradiation UV (λ_{max} = 365nm) ; t = 120 min, et température ambiante.

On observe que le taux de dégradation diminue à mesure que la concentration initiale du VM augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par un effet d'écran : à des concentrations plus élevées, une plus grande partie du rayonnement lumineux est absorbée par les molécules du colorant avant d'atteindre la surface du photocatalyseur. Par conséquent, l'activation du ZnO Commercial est moins efficace, ce qui limite la génération des paires électron-trou et réduit la formation des espèces oxydantes réactives, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), responsables de la dégradation du colorant. De plus, l'augmentation de la concentration du polluant entraîne une occupation plus importante des sites actifs à la surface du photocatalyseur, ce qui réduit les interactions entre les espèces réactives et les molécules du colorant. Ainsi, les faibles concentrations favorisent une meilleure efficacité photocatalytique, tandis que les concentrations élevées conduisent à une diminution du rendement de dégradation.

III.4.1.4. Effet de la température sur la dégradation du VM :

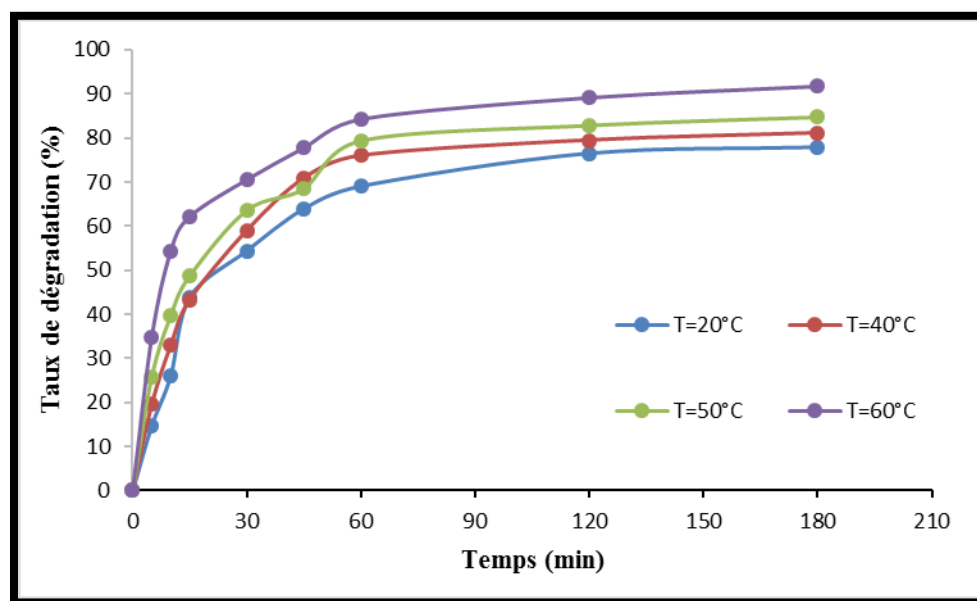


Figure III.25. L'effet de la température sous irradiation UV en présence de ZnO commercial
(Conditions expérimentales) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 1g/l, pH =9, irradiation UV
(λ_{max} = 365nm) ; t = 120 min.

L'effet de la température sur la photodégradation du vert de malachite a été étudié en réalisant les expériences à différentes températures : 20, 40, 50 et 60 °C. Les résultats montrent une amélioration progressive de l'efficacité de dégradation lorsque la température augmente. Cette évolution peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules, qui favorise les collisions entre les réactifs et améliore le transfert de masse du colorant vers la surface du photocatalyseur. Une température plus élevée contribue également à accélérer les réactions impliquant les espèces oxydantes générées lors du processus photocatalytique.

L'augmentation de la température favorise ainsi l'interaction entre le VM et les sites actifs du ZnO Commercial, ce qui améliore la vitesse de dégradation du colorant. Dans le domaine de température étudié, aucun effet négatif lié à une éventuelle désactivation du photocatalyseur ou à une augmentation de la recombinaison des paires électron-trou n'a été observé. Au contraire, l'efficacité photocatalytique continue d'augmenter avec la température.

Par conséquent, la température de 60 °C est retenue comme la température optimale pour la dégradation photocatalytique du VM par le ZnO commercial, puisqu'elle permet d'obtenir les meilleures performances dans les conditions expérimentales étudiées.

III.4.1.5. Effet de la concentration de $[H_2O_2]$

L'effet de la concentration du H_2O_2 sur l'activité photocatalytique du ZnO Commercial dans la dégradation du VM a été examiné en faisant varier sa concentration dans une plage allant de 0,5 mM à 2 mM. Les résultats sont présentés dans la Figure III.26.

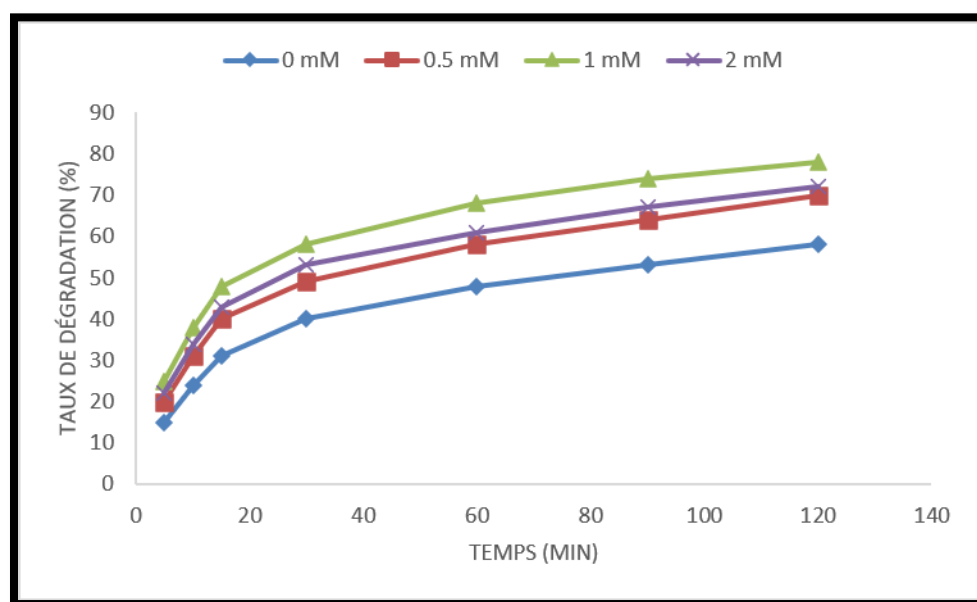


Figure III.26. Effet la concentration de $[H_2O_2]$ sous irradiation UV en présence de ZnO commercial (**Conditions expérimentales**) : $[VM] = 50\text{mg/l}$, $C_{cat} = 1\text{g/l}$, $\text{pH} = 9$, irradiation UV ($\lambda_{max} = 365\text{nm}$) ; $t = 120\text{ min}$, et température ambiante.

L'ajout de H_2O_2 améliore significativement la dégradation photocatalytique du vert de malachite. Cette amélioration est attribuée au rôle du peroxyde d'hydrogène comme accepteur d'électrons, limitant la recombinaison des paires électron-trou et favorisant la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), espèces fortement oxydantes responsables de la dégradation du colorant. Toutefois, au-delà de la concentration optimale, un excès de H_2O_2 peut agir comme piègeur des radicaux hydroxyles et réduire leur disponibilité pour l'oxydation du polluant. Par conséquent, une diminution de l'efficacité photocatalytique est observée aux concentrations élevées de H_2O_2 .

III.4.1.6. Effet de la source lumineuse sur la photodégradation du VM en présence de ZnO commercial

La Figure III.27 illustre l'effet de différentes sources lumineuses (UV, LED et rayonnement solaire) sur l'efficacité photocatalytique du ZnO commercial dans la dégradation du vert de malachite. Les résultats montrent clairement que la lumière UV permet d'obtenir les meilleurs rendements de dégradation. Le rayonnement solaire présente également une activité photocatalytique importante, mais légèrement inférieure à celle observée sous irradiation UV. En revanche, les performances obtenues sous lumière LED demeurent nettement plus faibles.

Cette différence s'explique par les propriétés optiques du ZnO Commercial, dont la largeur de bande interdite est d'environ 3,2–3,3 eV. L'irradiation UV possède une énergie suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du ZnO Commercial, générant ainsi des paires électron-trou (e^-/h^+) capables de produire des espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et les radicaux superoxydes ($O_2\bullet^-$), responsables de la dégradation du colorant [67.68].

Le rayonnement solaire contient une fraction d'ultraviolet capable d'activer le ZnO Commercial, ce qui explique les rendements relativement élevés obtenus sous cette source lumineuse. Cependant, l'intensité et la proportion de rayonnement UV dans la lumière solaire reste inférieures à celles fournies par une lampe UV, ce qui limite l'efficacité photocatalytique [69].

Quant à la lumière LED, son spectre est principalement situé dans le domaine visible et fournit une énergie insuffisante pour activer efficacement le ZnO commercial. Par conséquent, la génération des paires électron-trou est limitée, ce qui réduit la formation des espèces réactives et diminue le rendement de dégradation du vert de malachite [70].

Ces résultats confirment que le ZnO commercial présente une activité photocatalytique optimale sous irradiation UV. Ainsi, le choix de la source lumineuse constitue un paramètre essentiel pour maximiser les performances photocatalytiques du ZnO Commercial dans la dégradation du VM.

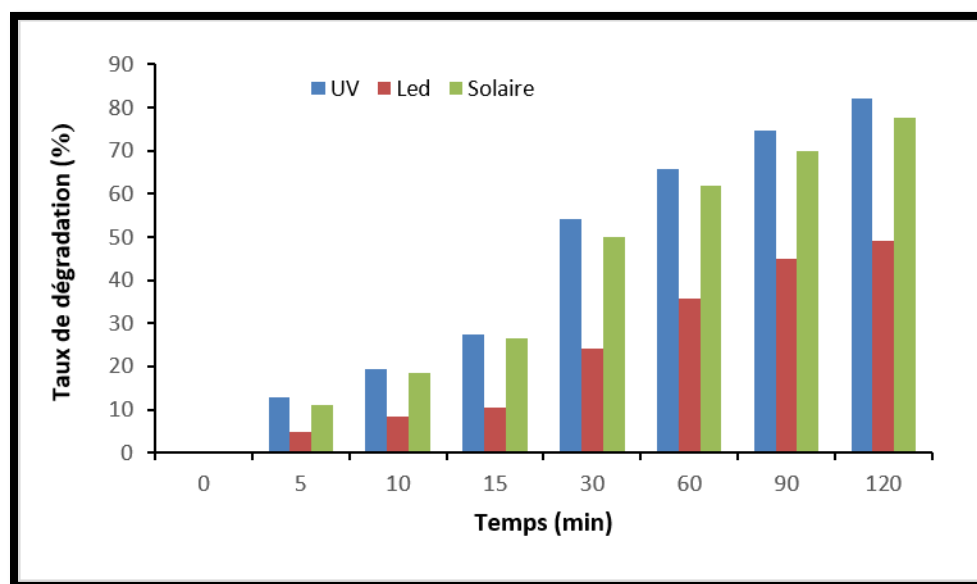


Figure III.27. Effet de la lumière sur la photodégradation du [VM] en présence de ZnO Commercial (**Conditions expérimentales**) : [VM] = 50mg/l, Ccat= 1g/l, pH =9, t = 120 min.

III.5. Comparaison de l'activité photocatalytique du ZnO NPs biosynthétiser et du ZnO commercial

Afin d'évaluer l'efficacité relative de différents photocatalyseurs dans la dégradation du VM, une comparaison a été réalisée entre le ZnO, largement utilisé dans les procédés photocatalytiques, et ZnO commercial. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.28. Suivante et font l'objet de l'analyse ci-dessous.

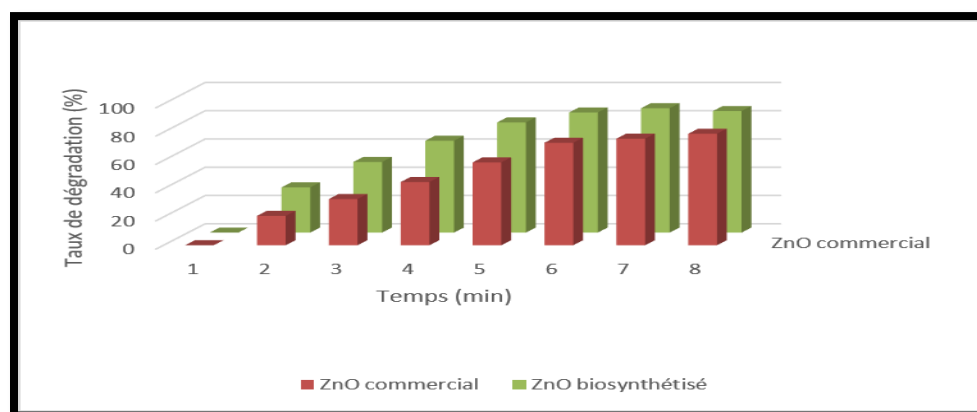


Figure III.28. Étude comparative des performances photocatalytiques du ZnO commercial et du ZnO biosynthétisé sous irradiation UV.

L'analyse comparative de l'efficacité photocatalytique du ZnO commercial et du ZnO biosynthétisé pour la dégradation du VM met en évidence une amélioration nette des performances en faveur du matériau biosynthétisé. Dans des conditions expérimentales identiques, les deux photocatalyseurs présentent une augmentation progressive du taux de dégradation en fonction du temps d'irradiation, mais avec des différences significatives en termes de cinétique réactionnelle et d'efficacité globale [71.72].

Le ZnO biosynthétisé présente une cinétique de dégradation plus rapide ainsi qu'un rendement photocatalytique globalement supérieur tout au long du processus. Cette supériorité est particulièrement marquée aux premiers temps d'irradiation, traduisant une meilleure dynamique de réaction. En revanche, le ZnO commercial montre une activité photocatalytique plus modérée et atteint un rendement final plus faible dans les mêmes conditions opératoires [73].

Cette amélioration des performances du ZnO biosynthétisé peut être attribuée à ses propriétés physicochimiques spécifiques. Les matériaux biosynthétisés présentent généralement une taille de particules plus réduite, une surface spécifique plus élevée ainsi qu'une densité accrue de défauts structuraux. Ces caractéristiques favorisent l'adsorption des molécules de colorant à la surface du photocatalyseur et améliorent la séparation des paires électron-trou photogénérées [74], limitant ainsi leur recombinaison. Il en résulte une production plus efficace d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$), responsables de l'oxydation du polluant [75].

À l'inverse, le ZnO commercial, bien que présentant une structure cristalline plus ordonnée et une bonne stabilité, possède généralement une surface spécifique plus faible et un nombre limité de sites actifs, ce qui limite son efficacité photocatalytique dans les mêmes conditions expérimentales [76].

En conclusion, le ZnO biosynthétisé démontre une performance photocatalytique supérieure à celle du ZnO commercial pour la dégradation du VM, confirmant l'intérêt des méthodes de synthèse verte pour l'amélioration des propriétés de surface et des mécanismes de transfert de charge des matériaux photocatalytiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de fin d'études a été consacré à l'évaluation et à la comparaison des performances photocatalytiques de nanomatériaux à base d'oxyde de zinc ZnO synthétisés par voie verte, appliqués à la dégradation d'un polluant organique modèle persistant, le vert de malachite (VM), en solution aqueuse. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a permis de valider le protocole d'élaboration en confirmant l'excellente pureté cristalline des phases hexagonale wurtzite et monoclinique, ainsi que l'intégration efficace du cuivre au sein des nanocomposites. L'étude du comportement de surface à travers la mesure du point de charge nulle a révélé une valeur de 7,8 pour les nanoparticules de ZnO biosynthétisées, explicitant ainsi l'adsorption optimale du colorant cationique en milieu alcalin pH 9 par attraction électrostatique.

Les investigations expérimentales ont mis en exergue l'importance capitale de l'optimisation des paramètres opératoires sur la cinétique de décoloration. Il a été établi qu'une concentration optimale en catalyseur de 0,5 g/L à pH 9 favorise la multiplication des sites actifs de surface et la production intensive de radicaux hydroxyles. De plus, l'adjonction de peroxyde d'hydrogène à 1 mM conjuguée à une température modérée de 40 accélère le processus en limitant la recombinaison des charges photogénérées et en agissant comme une source additionnelle d'espèces hautement oxydantes. L'étude du flux photonique a également révélé que l'irradiation UV offre les meilleurs rendements cinétiques du fait de son énergie élevée, bien que le rayonnement solaire constitue une alternative écologique prometteuse et économiquement viable.

L'apport majeur de cette étude réside dans la comparaison des différents systèmes catalytiques, où le nanocomposite CuO-ZnO contenant 11% de CuO s'est imposé comme le matériau le plus performant, affichant un taux de dégradation maximal de 94% sous rayonnement UV seul, et de 96% en système assisté. Cette réactivité exquise est la conséquence directe de l'établissement d'une hétérojonction semi-conductrice efficace, favorisant la séparation spatiale et le transfert des électrons et des trous photogénérés. De surcroît, les analyses comparatives ont démontré que le ZnO issu de la biosynthèse surpasse nettement le ZnO commercial en termes de vitesse de réaction et de rendement

final, un fait imputable à sa taille de particule réduite, sa plus grande surface spécifique et sa densité de défauts structuraux actifs. Enfin, l'évaluation de la durabilité des photocatalyseurs biosynthétisés au cours de cycles successifs a révélé une remarquable stabilité chimique et mécanique, maintenant des rendements élevés malgré une perte massique minime.

En conclusion, ce mémoire valide avec succès l'implémentation des procédés de la chimie verte pour l'élaboration de nanomatériaux hautement actifs, stables et respectueux de l'environnement. Ces systèmes composites CuO-ZnO ouvrent des perspectives concrètes et performantes pour le développement de technologies d'oxydation avancée dédiées à la décontamination des effluents de l'industrie textile.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **OUBAGHA, Noura.** Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, **2011**, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [2] **EVANS, Alexandra EV, MATEO-SAGASTA, Javier, QADIR, Manzoor, et al.** Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. Current opinion in environmental sustainability, **2019**, vol. 36, p. 20-27.
- [3] **USMAN, Muhammad, AHMED, Adeel, YU, Bing, et al.** Photocatalytic potential of bio-engineered copper nanoparticles synthesized from Ficus carica extract for the degradation of toxic organic dye from waste water: growth mechanism and study of parameter affecting the degradation performance. Materials Research Bulletin, **2019**, vol. 120, p. 110583.
- [4] **CAMPOSECO-NEGRETE, Carmita.** Optimization of cutting parameters for minimizing energy consumption in turning of AISI 6061 T6 using Taguchi methodology and ANOVA. Journal of cleaner production, **2013**, vol. 53, p. 195-203.
- [5] **DIHOM, Hussin Ramadan, AL-SHAIBANI, Muhanna M., MOHAMED, Radin Maya Saphira Radin, et al.** Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. Journal of Water Process Engineering, **2022**, vol. 47, p. 102-705.
- [6] **IBANEZ, Jorge G. et RAJESHWAR, K.** Environmental Electrochemistry. Academic Press, **1997**.
- [7] MSN Encarta, 2http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.
- [8] **SAYAH, Imane.** Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, **2014**, thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaâdi de Tanger Tétouan.
- [9] **Rouibah, Ikram.** Dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl BNLE- Utilisation du TiO₂ supporté sur papier cellulosique, **2017**, mémoire de master, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [10] **Zollinger H.** Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition, **(2004)**
- [11] **DIEVAL, Florence et FAFET, Jean-François.** Colorants pour les matériaux textiles : Définition et propriétés, **2022**.

- [12] **BERKANE, Nabila.** Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, **2019**, thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou.
- [13] **F. Larbi**, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister USTO (**2008**).
- [14] **H. Ben Mansour**, Textiles dyes as a source of wastewater contamination screening of the toxicity and treatment methods, journal of water science, (**2011**)209-238.
- [15]**SANDERSON, Katharine.** Chemistry: It's not easy being green. Journal of Nature, **2011**, vol. 469, p. 140-3.
- [16] - **KRAZINI IMANE**2014 : Elimination d'un colorant anionique par adsorption de mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Master en chimie, Option : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM UNIVERSITE. FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE Abdelhamid Ibn Badis, DEPARTEMENT DE CHIMIE MOSTAGANEM.
- [17] **N. Berkane**, (**2019**). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants Pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [18] . **Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber**, (**2000**). Chemisorption of phenols and acids on ZNO surface, Applied Surface Science, 167(1-2), (5158.
- [19] **H. Ben Mansour ; Boughzala, D. Dridi, D. Bariller, L.Cchekir-Ghedira et R. Morsrati** « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE De la toxicité et des méthodes de traitement,» Revue des sciences de l'eau, Volume24, numéro 3, 2011.
- [20] **BENDAHEMA Yasmina.** Etude de la Rétention des Colorants par des Réseaux de Polymères Acryliques, **2019**, thèse de doctorat, Université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen..
- [21] **S. Meddah**, (**2022**). Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par Des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba
- [22] **Weber, JR.W.J. VanVliet B.M.** Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents, Water Res., **1980**, (14),1719–28.
- [23] **[BENDAHEMA Yasmina.** Etude de la Rétention des Colorants par des Réseaux de Polymères Acryliques, **2019**, thèse de doctorat, Université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen..

- [24] **BAUER, Christophe, JACQUES, Patrice, et KALT, André.** Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface . Journal of photochemistry and photobiology, **2001**, vol. 140, no 1, p. 87-92.
- [25] **Shoure,J.** Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre., **1990**.
- [26] **[Errais, E.** Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants Anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France., **2011**,75-86.
- [27] **Siham Guettari, Khadidja Benkhatou.** Elimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée. 2014.
- [28] **ERRAIS, Emna.** Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de Colorants anioniques, **2011**, thèse de doctorat, Strasbourg..
- [29]**Barka, N.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate Naturel et par dégradation photo catalytique sur supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir. **2008**, (65), 40-65.
- [30] **S. Guendouz, (2014).** Bio sorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar..
- [31] **GUIVARCH, Elodie.** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants modrants, **2004**, thèse de doctorat, Université Marne-la-Vallée France.
- [32] **Samia SAAIDIA 2018 :** Dégradation d'un colorant cationique par photo Catalyse, électro-oxydation et leur couplage, Mémoire Présentée pour obtenir le Diplôme de Doctorat, Option : Chimie Analytique et Environnement, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA , Faculté des Sciences Département de Chimie.
- [33] **E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, (2004).** Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environment international, 30(7), 953-971.
- [34]**Culp and Beland 1996.** science and technology
- [35]**J. Sharma, S. Sharma, and V. Soni,** "Toxicity of malachite green on plants and its phytoremediation: a review," Regional studies in marine science, vol. 62, p. 102911, **2023**.
- Y. Zhang, C. Hui, R. Wei, Y. Jiang, L. Xu, Y. Zhao, L. Du, and H. Jiang,** "Study on

anionic and cationic dye adsorption behavior and mechanism of biofilm produced by *Bacillus amyloliquefaciens* DT," *Applied Surface Science*, vol. 573, p. 151627, **2022**.

[36] **CRINI, Grégorio, BADOT, Pierre-Marie, MORIN-CRINI, Nadia, et al., 2007**, p. 15-62.

[37] **GV, BUXTON**. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals. *J. Phys*, **1988**, vol. 17, p. 513-887.

[38] **LASSALETTA, G., GONZALEZ-ELIPE, A. R., JUSTO, A., et al.** Thermal and photochemical methods for the preparation of thin films of cermet materials. *Journal of materials science*, **1996**, vol. 31, p. 2325-2332.

[39] **EL MAROUAZI, Hamza**. Élaboration, caractérisation et évaluation photocatalytique de matériaux de type TiO₂ dopé-graphène, **2021**, thèse de doctorat. Université Strasbourg France.

[40] **ASENJO, Natalia G., SANTAMARÍA, Ricardo, BLANCO, Clara, et al.** Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon*, **2013**, vol. 55, p. 62-6.

[41] **LASSALETTA, G., GONZALEZ-ELIPE, A. R., JUSTO, A., et al.** Thermal and photochemical methods for the preparation of thin films of cermet materials. *Journal of materials science*, **1996**, vol. 31, p. 2325-2332.

[42] **AHMED, Saber, RASUL, M. G., MARTENS, Wayde N, et al.** Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2011**, vol. 215, p. 3-29.

[43] **HERRMANN, Jean-Marie**. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, **1999**, vol. 53, no 1, p. 115-129..

[44] **MANOHARAN, Periakaruppan Thangiah et GRAY, Harry B.** Electronic structure of nitroprusside ion. *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, vol. 87, no 15, p. 3340-3348..

[45] **IBANEZ, Jorge G. et RAJESHWAR, K.** *Environmental Electrochemistry*. Academic Press, **1997**.

[46] **Marcia C.Neves Tito Trindade .MPeres.J.Wang M.J Soares A.Neves Y.Menteiro** Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles *Materials Science and Engineering*.

- [47] [K.Mouhli .K.Taraft élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel;mémoire DEA;Université de bejaia ;2010.
- [48] LASSALETTA, G., GONZALEZ-ELIPE, A. R., JUSTO, A., et al. Thermal and photochemical methods for the preparation of thin films of cermet materials. *Journal of materials science*, **1996**, vol. 31, p. 2325-2332.]
- [49] Mona M. Moghannem *et al.* Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extract of *Deverra tortuosa* and their Cytotoxic Activities. *Scientific Reports*, (2020). 10, 3445.
- [50] Xu, J., et al. A review of the green synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and their prospects for application in antibacterial textile (2021).
- [51] Ahamed, M. I., Arunachalam, P., et al. Étude de la synthèse verte de nanocomposites ZnO/CuO utilisant des extraits végétaux comme agents réducteurs et stabilisants, avec calcination pour améliorer la cristallinité(2022).
- [52] Karthikeyan C. et al. Synthesis and photocatalytic performance of CuO–ZnO nanocomposites for dye degradation (2017).
- [53] Nguyen, T. A., et al. Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. *Nanoscale Research Letters*, (2017). 12, 258..
- [54] Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂.*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2–3), 317–322.
- [55] Herrmann ,J .M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.*Catalysis Today*, (1999) 53(1), 115–129.
- [56] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis *Chemical Reviews*, (1995).95(1), 69–96.
- [57]Konstantinou,I.K.,&Albanis ,T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* .(2004). 49(1), 1–14.
- [58] Mills, A., & Le Hunte , S. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1997). 108(1), 1–35.

- [59] **Morge ,A ,& LeHunte, S.** An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **(1998)**. 1138(4), 677–835.
- [6°] **Kumar ,S. G., &Rao ,K.S.R.K.** Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances*, **(2017)**. 7, 13385–13408.
- [61] **Ong, C.B. ,Ng, L. Y.,& Mohammad, A.W.**(A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **(2018)**. 81, 536–551.
- [62] **Fujishima ,A.,Zhang,X.,&Tryk ,D.A.** ZnO Photocatalysis and Related Surface Phenomena *Surface Science Reports*, **(2008)**. 63(12), 515–582.
- [63] **Ong ,C .B. ,Ng ,L .Y.,& Mohammad ,A.W.** A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **(2018)**. 81, 536–551.
- [64] **Herrmann, J. M .** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants .*Catalysis Today*, **(1999)**.53(1), 115–129..
- [65] TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14.
- [66] **Carp ,O ,Huisman ,C.L.,& Reller ,A.** Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide .*Progress in Solid State Chemistry*, **(2004)**. 32(1–2), 33–177.
- [67] **Nosaka,Y.,& Nosaka, A.Y.** Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical Reviews*, **(2017)**. 117(17), 11302–11336.
- [68] **Daneshvar ,N,D.,& Khataee, A .R.**Photocatalytic degradation of Acid Red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **(2004)**. 162(2–3), 317–322.
- [69] **Kosmulski, M.** Surface Charging and Points of Zero Charge. CRC Press. **(2009)**.
- [70] **Ong, C. B Ng ,L .Y,& Mohammad, A.W.** A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **(2018)**.81, 536–551.
- [71] **EL MAROUAZI, Hamza.** Élaboration, caractérisation et évaluation photocatalytique de matériaux de type TiO₂ dopé-graphène, thèse de doctorat. Université Strasbourg France **(2021)**.

- [72]**Kumar ,S. G,& Rao ,K .S .R .K.** Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications.RSC Advances, (2021) 7, 13385–13408.
- [73]**Kisch ,H .** Semiconductor photocatalysis — mechanisms, challenges and opportunities .Angewandte Chemie International Edition, .(2015).54, 1416–1428.
- [74]**Sirelkhatim,A.,etal.** Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism *Nano-Micro Letters*, (2015). 7, 219–242.
- [75]**Roy, K., Sarkar, C.K.,& Ghosh, C.K.** Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant extract and its application in photocatalytic degradation.Materials Letters, .(2015). 138, 191–194.
- [76]**Janotti ,A.,& VandeWalle, C .G.**Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Physics of Zinc Oxide Reports on Progress in Physics*, .(2009). 72, 126501.