

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. BELALIA Soumia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse d'un nanomatériau et son application dans le traitement d'un polluant organique en phase liquide

Soutenu le : 04/07/2022

Devant le jury:

Mm. BENNABI Lamia	MCA	Présidente	SM-Univ. Tiaret
M.BENABDALLAH Abdelkader	MCA	Examineur	SA- Univ. Tiaret
M. HALFADJI Ahmed	MCA	Encadrant	SA- Univ. Tiaret
M .CHOUGUI Abdelkader	MCA	Examineur	SA- Univ. Tiaret

Année universitaire : 2021/2022



Remerciements



En premier lieu, on tient à remercier notre Dieu, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de synthèse et catalyse.

*J'*exprime toute mon profondes reconnaissances au mon encadreur de mémoire **M^r HALFADJI, A** qui je fais l'honneur de diriger ce travail. Il a été la personne, qui je témoigné de sa confiance, de son aide, sa compétence et par son expérience et qui je transmis, pas à pas, sa passion pour la recherche scientifique. Il je laissé une grande liberté dans cette période pour effectuer cette étude mais il a été toujours disponible pour nos questions. Sans lui, ce travail n'aurait sûrement jamais vu le jour.

Mes vifs remerciements vont également à **M^m BENNEBI, L** maitres de conférences classe A au département de science de la matière d'avoir accepté de présides le jury de ce mémoire.

Je remercie **M^r BENABDELLAH, A** maitres de conférences classe A à la faculté de science appliqué d'avoir consacré le temps pour examiner ce travail.

Je remercie **M^r CHOUGUI, A** maitres de conférences classe A à la faculté de science appliqué d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Je remercie également tous les professeurs de la faculté des Sciences et de la matière de Tiaret, surtout les professeurs de département de chimie, Qu'ils trouvent ici toute notre gratitude et toute notre reconnaissance pour leur aide, leur encadrement dont on a pu bénéficier durant toute notre scolarité.

Enfin mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.



Dédicace

Je dédie cet événement marquant de ma vie à :

*La mémoire de mon père **BOUALLEM** disparu trop tôt .j'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours priée pour la salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !*

Ma très chère mère,

Mes frères Djilali et Ahmed

Mes sœurs Fatima, Malika, Samia, Aïcha et Karima.

*Mes amis, Meriem, Ghezlan, Yasmine ,Assia, Mokhetaria, Sahla,
Hanea, Kheira, Saïda, Ikram, Hafsa, et Laïla...*

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des Moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Dédicace	II
Sommaire.....	III
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux	IX
Liste des abréviations	X
Introduction Générale.....	1-2

Chapitre I : Etude bibliographique

La nanotechnologie et l'oxyde de zinc

I.1-Introduction.....	4
I.2 Terminologie et définitions.....	4
I.2.1 La nanotechnologie.....	4
I.2.2 Le nanomonde.....	4
I.2.3 Définition de Nanomatériaux.....	4
I.2.4 Définition d'une nanoparticule	5
I.2.4.1 Classification des nanoparticules.....	5
I.3 Oxyde de zinc.....	6
I.3.1 Propriétés de l'Oxyde de Zinc	6
I.3.1.1 Propriété structurale de ZnO.....	6
I.3.1.2 Propriétés électrique et électronique de ZnO.....	8
I.3.1.3. Propriétés optiques et luminescence	8
I.3.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques.....	9
I.3.1.5 Propriétés de surface de l'oxyde de zinc.....	10
I.3.2 Applications de ZnO	10
I.3.3 Méthodes de synthèse	11
I.3.3.1 Méthodes chimiques	11
I.3.3.2 Méthodes physiques.....	12
I.3.3.3 Synthèse verte	12

I.3.4 Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques.....	13
la plante Rosmarinus	
I.2 Plante de Rosmarinus Officinalis L.	14
I.2.1 Intérêt de Rosmarinus Officinalis	16
I.2.1.1 Intérêt écologique.....	16
I.2.1.2 Intérêt médicinal	16
I.2.2 Utilisation interne.....	16
I.2.3 Utilisation externe.....	16
I.2.4 Métabolites secondaires :	16
I.2.5 Composés phénoliques.....	16
I.2.5.1 Classification des polyphénols.....	17

Photocatalyse hétérogène

I.3 Introduction.....	19
I.4 Les colorants	19
I.5 Traitement par photocatalyse	19
I.6 La catalyse	19
I.7 La catalyseur	20
I.8 Photocatalyse	20
I.8.1 Principe de la photocatalyse hétérogène	20
I.8.2 Application de la photocatalyse hétérogène	22
I.8.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	22
I.9 L'adsorption.....	22
I.10 Conclusion.....	23
Références bibliographiques.....	24

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Introduction.....	29
II.2 Produits et Matériels.....	29
II.2.1 Matériels	29
II.2.2 Appareillage.....	29
II.2.3 Produits chimiques	30
II.3 L'extrait de Rosmarinus.....	30
II.3.1 Analyse photochimique d'extraits de Rosmarinus Officinalis.....	31
II.3.1.1 Test de flavonoïdes.....	31

II.3.1.2 Test de saponine.....	31
II.3.1.3 Test des tanins	31
II.3.1.4 Test des phénols.....	32
II.4 Synthèse des nanoparticules de ZnO.....	32
II.4.1 Méthode de synthèse par voie chimique de ZnO pur	32
II.4.2 Méthode de synthèse par voie verte de ZnO (d'extrait de plante).....	33
II.4.2.1 Protocole de synthèse par calcination.....	33
II.4.2.2 Protocole de synthèse sans calcination	33
II.5 Méthodes de caractérisation.....	35
II.5.1 La diffraction des rayons X	35
II.5.1.1 Principe de DRX.....	35
II.5.1.2 Appareillage.....	36
II.5.1.3 Détermination de la taille des grains	36
II.5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)	37
II.5.2.1 Appareillage.....	37
II.5.3 Spectroscopie UV-visible	38
II.5.3.1 Principe.....	38
II.6 Les Tests photocatalytiques	39
II.6.1 Conditions expérimentales	39
II.6.2 Polluant organique étudié (Orange G)	40
II.6.2.1 Préparation des solutions de colorant	41
II.6.2.2 Détermination de la courbe d'étalonnage.....	41
II.6.3 Montage expérimental de photo-dégradation	42
II.6.3.1 Réacteur	42
II.6.4 Test photolyse	43
II.6.5 Test d'adsorption	43
II.6.6 Effet des paramètres opérationnels	43
II.6.6.1 Effet du pH de la solution.....	43
II.6.6.2 Effet de l'ajoute de l'Acétone.....	43
II.6.6.3 Effet de la dose de catalyseur	44
II.6.6.4 Effet de la concentration.....	44
II.7 Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	45

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 Introduction.....	46
III.2 Caractérisation des nanoparticules d'Oxyde de Zinc ZnO.....	46
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	46
III.2.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR).....	48
III.2.3 Analyse par Ultraviolet-visible (UV-vis).....	48
III.3 Composition chimique de l'extrait du Rosmarinus Officinalis.....	49
III.4 Évaluation de l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO-CH	50
III.4.1 Analyse UV-vis polluant Orange G.....	50
III.4.2 La courbe d'étalonnage.....	51
III.4.3 Tests Préliminaires.....	52
III.4.3.1 Photolyse et adsorption.....	52
III.4.4 Paramètre de la photodégradation de l'orange G par le ZnO.....	53
III.4.4.1 Effet du pH.....	53
III.4.4.2 Influence de l'acétone.....	55
III.4.4.3 Effet de la quantité du catalyseur.....	56
III.4.4.4 Influence de concentration initiale.....	58
III.5 Conclusion	59
Références bibliographiques.....	60
Conclusion générale.....	61
Annexes.....	62
Résumés.....	65

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Schéma récapitulatif.....	5
Figure I.2: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	5
Figure I.3 : Type des nanoparticules selon leur dimension.....	6
Figure I.4 : Oxyde de zinc massif sous forme naturelle et sous forme d'une poudre blanche.....	6
Figure I.5: Représentations différentes structures cristallographique de l'oxyde de Zinc.....	7
Figure I.6 : Structure cristalline de ZnO.....	7
Figure I.7 : Variation de l'émission en fonction de longueur d'onde d'excitation.....	9
Figure I.8 : Schéma représente les différentes applications de ZnO.....	11
Figure I.9 : Schéma récapitulatif de synthèse de nanoparticules métalliques.....	12
Figure I.10: Mécanisme de formation des nanoparticules métallique dans un extrait végétal.....	14
Figure I.11 : Plante Rosmarinus Officinalis.....	15
Figure I.12 : Structure de base des composés phénoliques.....	17
Figure I.13 : Principe de photocatalyse hétérogène de ZnO.....	21

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II.1: a) Montage d'extraction de Rosmarinus. b) les feuilles de Rosmarinus.....	31
Figure II.2: Nanoparticule ZnO synthétisé par la méthode chimique.....	32
Figure II.3: Nanoparticule de ZnO synthétisé par l'extrait de Rosmarinus :(a)calciné (ZnO-C) et (b) non calciné (ZnO-NC).....	33
Figure II.4: Schéma de synthèse des nanoparticules ZnO par la plante Rosmarinus.....	34
FigureII.5: Schéma de principe de la loi de Bragg.....	35
Figure II.6: Appareil de DRX.....	36
Figure II.7: Schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier.....	37
Figure II.8: Spectromètre Infrarouge FTIR.....	38
Figure II.9: Schéma de principe de spectroscopie UV- visible.....	39
Figure II.10: Spectrométrie UV visible.....	39
Figure II.11: Verre de l'acide Orange10.....	40
Figure II.12: Les solutions filles à différentes concentrations.....	41

Figure II.13: Montage de la dégradation d'Orange G.....	42
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Les Diffractogrammes des NPs de ZnO.....	47
Figure III.2 : Le spectre FTIR des NPs de ZnO.....	48
Figure III.3 : Spectre d'absorption du ZnO.	49
Figure III.4 : Spectre d'absorption du colorant Orange G.....	51
Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de colorant orange G.....	52
Figure III.6 : La cinétique de dégradation de colorant Orange G par photolyse et par adsorption	53
Figure III.7 : Effet de PH sur la photodégradation d'OG.....	55
Figure III.8 : Effet de l'ajoute de l'acétone.....	56
Figure III.9 : Effet de la dose catalyseur ZnO.....	57
Figure III.10 : La dégradation photocatalytique de l'OG à différentes concentrations.....	58

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Données cristallographique des différentes structures de l'oxyde de zinc.....	8
Tableau I.2 : Propriétés optiques du ZnO.....	9
Tableau I.3 : Position systématique du Romarin.....	15
Tableau I.4 : Les composés phénoliques et sa structure chimique	18

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés dans la synthèse.....	30
Tableau II.2 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'orange G.....	40

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Analyse chimique de l'extrait du Rosmarinus officinalis.....	50
Tableau III.2 : Les valeurs d'étalonnages d'Orange G.	51
Tableau III.3 : Tailles des cristallites de G-ZnO-C calculés.....	61
Tableau III.4 : Tailles des cristallites de G-ZnO-NC calculés.....	61
Tableau III.5 : Tailles des cristallites de ZnO-CH calculés.....	61

Liste des abréviations

Abs : absorbance

A₀ : absorbance initiale

A_t : Absorbance à un temps spécifique (t)

C₀ : Concentration initiale du colorant mg. L⁻¹

C_e : Quantité de soluté dans la solution à l'équilibre

C_t : Concentration du colorant à l'instant t mg. L⁻¹

DRX : Diffraction des rayons X

D : Le taux de dégradation

e⁻ : Electron

E_g : Energie du gap

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

h⁺ : Trous positif

hν : Énergie des photons incidents

nm: Nanomètre

NPs: Nanoparticules

OG : Orange G

pH: Potentiel d'hydrogène

POA: Procédés d'oxydation avancée

q_e : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

rpm: Rotation par minute

SC: Semi-conducteur

β : Largeur à mi-hauteur de la réflexion

UV : Ultraviolet

ZnO: Oxyde de zinc

θ: L'angle de Bragg 2θ

λ: Longueur d'onde

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, la nanotechnologie a ouvert plusieurs portes aux scientifiques pour le développement de la recherche dans différents domaines, notamment le domaine industriel. Les chercheurs s'orientent vers l'amélioration des propriétés des matériaux et sur le développement de nouvelles propriétés [1].

La toxicité des produits chimiques utilisés dans la synthèse par voie chimique des nanoparticules conduit à des sous-produits qui peuvent être nocifs pour l'environnement[2]. La biosynthèse des nanoparticules est une méthode prometteuse qui utilise des extraits des plantes pour synthétiser des nanoparticules. En effet, la biosynthèse s'est révélée être une alternative méthode écologique et efficace pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde métallique [3].

L'oxyde de zinc, ZnO est un matériau semi-conducteur qui a un grand gap direct de 3.37 eV et qui peut présenter des propriétés intéressantes [4] . En effet et grâce à ces propriétés structurales, optiques, électriques, catalytiques et chimiques[4-7], l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie, et il est utilisé dans de nombreux domaines tels que les cellules solaires, les photo-catalyseurs, les capteurs de gaz, les cosmétiques et dans l'industrie pharmaceutique [8-14].

D'autre part, la pollution des eaux est provoquée par les rejets des activités domestiques et également par les différentes activités industrielles. Parmi les polluants organiques, les colorants organiques constituent une importante catégorie des polluants rejetés par l'industrie de textile [15].

Dans le but de lutter contre la pollution des eaux et leurs traitements, des investigations et des recherches de méthodes alternatives et complémentaires sont très envisagés pour conserver cette matrice environnementale précieuse. Parmi les technologies récentes, le procédé d'oxydation photocatalytique est très prometteur pour le traitement des eaux polluées.

La présente étude a pour objectif l'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc à travers deux méthodes simples et rapides, une méthode chimique et une méthode de chimie verte à partir d'extrait des feuilles du Romarins. Ces nanoparticules synthétisées ont été caractérisés par Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), UV-Visible. En fin, nous avons étudiés leurs activité photo-catalytique.

Introduction Générale

Nous avons réparti notre manuscrit en trois chapitres :

- Le 1^{er} chapitre est une étude bibliographique: où une partie est consacrée à des généralités sur la nanotechnologie et les nanoparticules de ZnO, leurs propriétés structurales, optiques, chimiques et catalytiques. Leurs différentes méthodes de synthèses, leurs divers domaines d'applications. Dans une autre partie, nous avons donné une description de la plante *Rosmarinus Officinalis* utilisé dans la biosynthèse. Ensuite nous poursuivons par une généralité sur le procédé photocatalyse.
- Dans le 2^{ème} chapitre nous avons basé essentiellement sur la partie expérimentale qui comporte l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de ZnO par la synthèse verte à partir de la plante Romarin et la synthèse chimique. Nous avons cité également les différentes analyses effectuées. Ainsi les tests de photo-dégradation utilisant ZnO comme catalyseur.

Le chapitre III est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus concernant les nanoparticules de ZnO, et leur application dans la photocatalyse d'un colorant azoïque.

Enfin nous avons clôturé ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats trouvés dans ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 2019. 12(7): p. 908-931.
- [2] Jean-Marie SURZUR,(2020) « synthèse chimique », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 31 mai.
- [3] Salam, H.A., R. Sivaraj, and R. Venckatesh, “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.-Lamiaceae leaf extract”. *Materials letters*, 2014. 131: p. 16-18.
- [4] Thema, F et al., Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *Materials Letters*, 2015. 161: p. 124-127.
- [5] Ambroise, D., et al., *Les nanoparticules*. 2021, EDP Sciences.
- [6] Bouzidi, A., *Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel*. 2016, Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
- [7] Zhour, K., *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*. 2014.
- [8] T. Ootsuka Z. Liu M. Osamura, Y.Fukuzawa, R.Kuroda, Y. Suzuki &Y. Nakayama, *Thin Solid Films*, 476, 1,2005, 30-34.
- [9] Y.Mao, S.Ma, X.Li, C.Wang, , Li, F., X. Yang, &L.Ma, 298,2014, 109-115.
- [10] F. Bouaichi, « Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde deZinc déposées par spray pyrolyse Ul trasonique », *Doctorat, Université de MohamedKhiderBiskra*, 2010.
- [11] D. An, Y. Li, X. Lian, Y. Zou & G. Deng, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 447,2014, 81-87.
- [12] J. Xu,K. Fan, W. Shi, K. Li, & T. Peng, *Solar energy*, 101,2014, 150-159.
- [13] H.Yin, &P. S. Casey, *Materials Letters*, 121,2014,8-11.
- [14] C. Han, M. Q.Yang, B.Weng, &Y. J. Xu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 32,2014, 16891-16903.
- [15] Blal, R.*Etude des propriétés photocatalytiques d'un semi conducteur, application à la dégradation d'un polluantorganique Université Ahmed Draïa Adrar Faculté des Sciences et de la Technologie Département des Sciences de la matière 2019/2020*.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1 Introduction

Les nanomatériaux sont des objets ou matériaux de différents types à l'échelle nanométrique ou leurs dimensions sont inférieures à 100 nm. Nombreuses méthodes de synthèses sont développées ces dernières années pour l'amélioration des propriétés physicochimiques de ces nanomatériaux [1].

Ces nanoparticules ont suscité un grand intérêt surtout, en raison de leurs applications technologiques potentielles notamment dans le traitement des polluants organiques dans les différentes matrices environnementales. En particulier comme catalyseurs dans les procédés photocatalytiques.

I.2 Terminologie et définitions

I.2.1 La nanotechnologie

La nanotechnologie est basée sur la conception, la caractérisation, la production et l'application de nouvelles nanostructures, les dispositifs et les systèmes utilisés dans le contrôle de la forme et de la taille à une échelle nanométrique [2].

I.2.2 Le nanomonde

Le préfixe « nano » provient du grec et a pour signification nain, qui désigne essentiellement des éléments de très petite taille. Un nanomètre correspond à 10^{-9} mètre [2].

I.2.3 Définition de Nanomatériaux

Selon la norme internationale (ISO TS 80004-1), un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm [3]. Il existe deux grandes familles des nanomatériaux :

- Les nano-objets [4].
- Les matériaux nano-structurés [5]. (voir figure I.1)

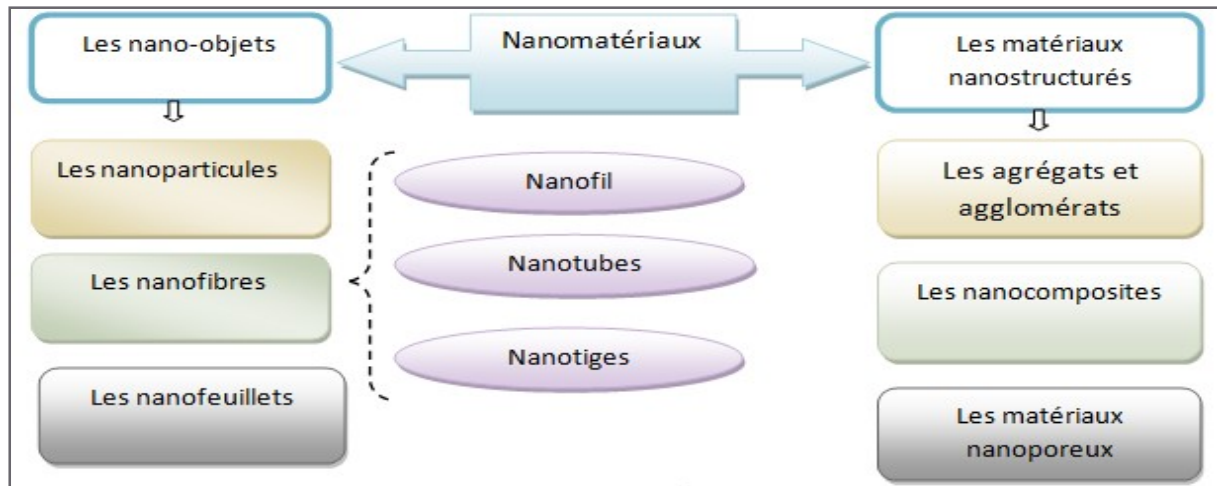


Figure I.1 : Schéma récapitulatif.

I.2.4 Définition d'une nanoparticule

La nanoparticule est un assemblage de millions d'atomes, dont la dimension de cette molécule est comprise entre 1 et 100 nm avec des caractéristiques physico-chimiques particuliers[6]. La taille de nanoparticule est de même que la taille des protéines et des virus (Figure I.2) [3]

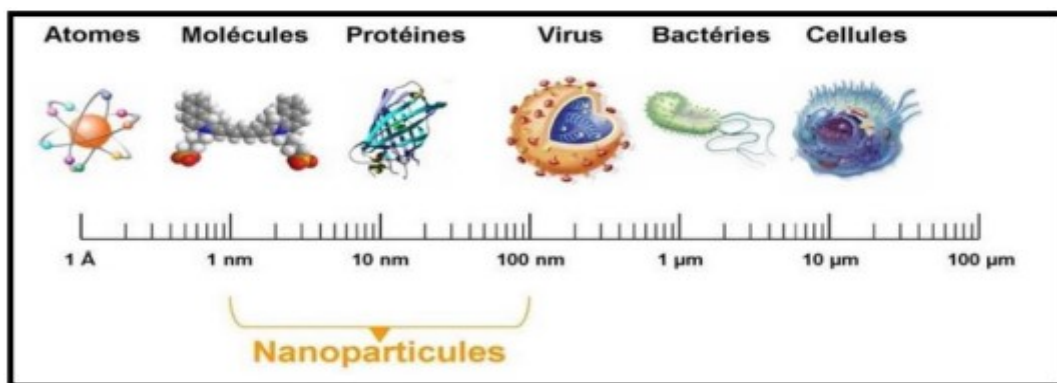


Figure I.2: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [6]

I.2.4.1 Classification des nanoparticules

Les nanomatériaux peuvent être classés selon leurs formes d'utilisation :

- Matériaux de dimension 0: sont les matériaux sous forme organisée ou aléatoire, dispersée.
- Matériaux de dimension 1: sont les nanotubes ou nanofibres.
- Matériaux de dimension 2: sont les matériaux sous forme couche mince.

- Matériaux de dimension 3: sont les matériaux sous forme compacte. (figure I.3)

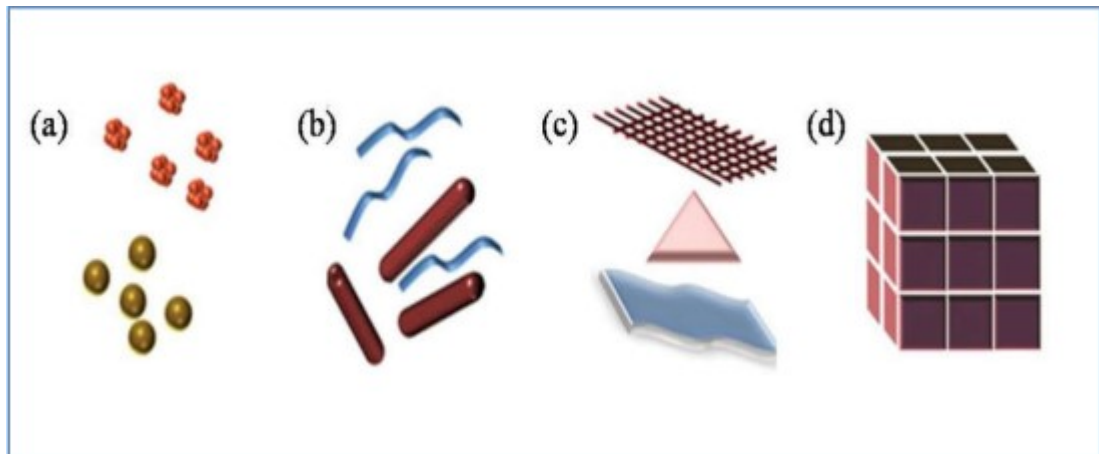


Figure I.3 : Types des nanoparticules selon leur dimension. [7]

I.3 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO ; qui peut se trouver sous forme naturelle sous le nom de "Zincite"[8], généralement, il apparaît sous forme d'une poudre blanche ; c'est un matériau abondant sur la terre et non toxique[9], il est de faible coût par rapport à d'autres matériaux comme le TiO_2 par exemple. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools[10] Grâce à ces multiples avantages, il est devenu un matériau régnant sur le marché avec les autres oxydes [7].



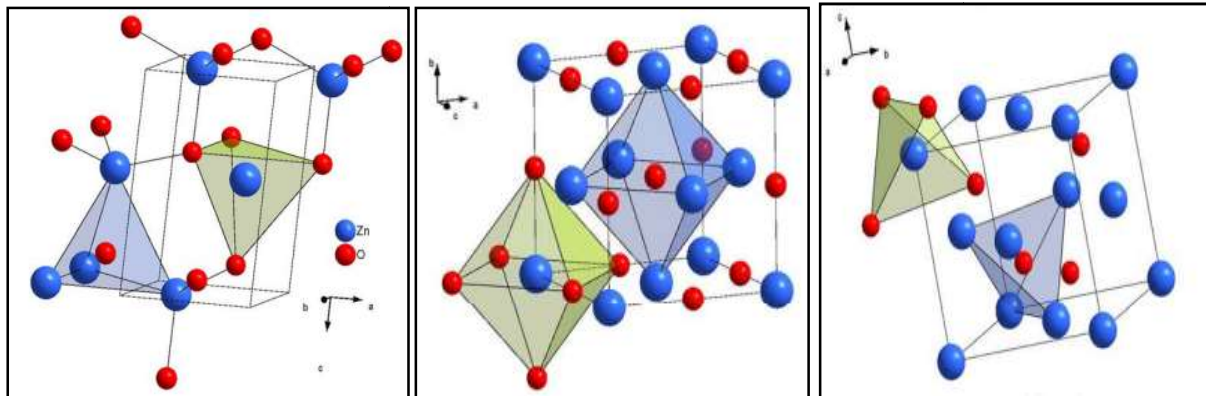
Figure I.4 : Oxyde de zinc massif sous forme naturelle et sous forme d'une poudre blanche[11].

I.3.1 Propriétés de l'Oxyde de Zinc

I.3.1.1 Propriété structurale de ZnO

L'oxyde de zinc se trouve sous trois différentes structures cristallines, comme le montre la figure I.5 [6]. La représentation des différentes structures cristallographiques de l'oxyde de zinc est comme suit:

- Structure Würtzite hexagonale (phase B4)[12]
- Structure blende (phase B3)
- Structure Rock Salt (phase B1)



ZnO Type wurtzite

ZnO Type rock salt

ZnO Type Blende

Figure I. 5: Représentations différentes structures cristallographique de l'oxyde de Zinc[6].

Au niveau structural, l'oxyde de zinc possède une forme wurtzite, avec d'un réseau hexagonal et d'un motif de deux atomes (zinc et oxygène) sur chaque nœud du réseau (voir figure I.6)

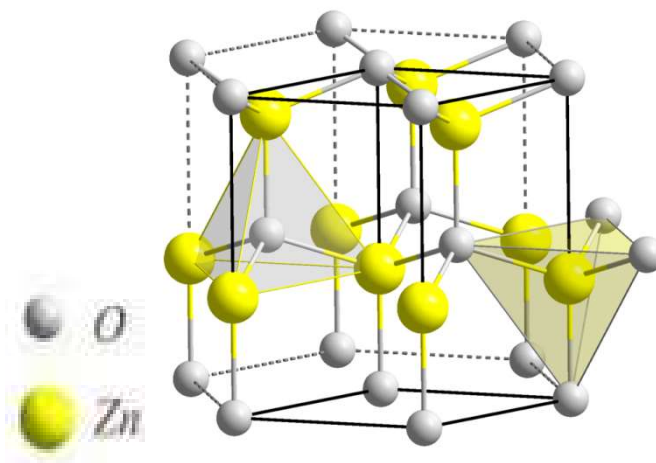


Figure I.6 : structure cristalline de ZnO[13].

Le ZnO se cristallise selon le groupe d'espace $P6_3mc$ dans une structure hexagonale de type « wurtzite »[13] (voir figure I.6) , avec des paramètres de maille $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ [14]. Le tableau I.1 illustre quelques propriétés structurales de ZnO.

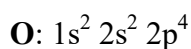
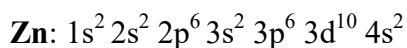
Tableau I.1 : Données cristallographique des différentes structures de l'oxyde de zinc [14].

Groupe d'espace	Maille élémentaire	Paramètres de maille (Å)	Position atomiques (x ; y ;z)- positions wyckoff	Nombre de motifs (z)
ZnO type wurtzite				
P6₃mc	Hexagonale	a=3.250 c=5.207	Zn (0.3333 ;0.6667 ;0)-2b O (0.3333 ;0.6667 ;0.3821) -2b	2
ZnO type blende				
F-4₃m	Cubique	a=4.629	Zn (0;0;0)-4a O (0.25; 0.25; 0.25)-4c	4
ZnO type rocksalt				
Fm-3m	Cubique	a=4.270	Zn (0;0;0)-4a O (0.5;0.5;0.5)-4b	4

I.3.1.2 Propriétés électrique et électronique de ZnO

Le ZnO est considéré comme un semi-conducteur à large bande interdite, égale à 3,37 eV à température ambiante. Une énergie d'excitation élevée de 60 meV [15] [16]. Il présente une conductivité naturelle de type « n » causée par la présence des atomes de zinc interstitiel [17], les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration des porteurs de charge et la mobilité sont déterminées par des mesures à effet Hall. La résistivité électrique « ρ » d'un film mince de type n dépend de la densité électronique (n) dans la bande de conduction et leur mobilité (μ).

La structure électronique de l'oxyde de zinc est:



I.3.1.3 Propriétés optiques et luminescence

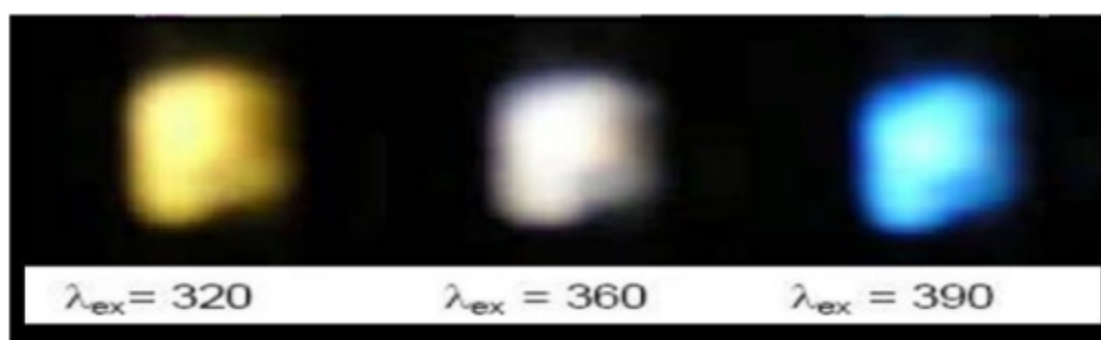
On peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau par l'interaction de lumière (ondes électromagnétique) avec la matière (les électrons du matériau) [18].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible du fait de son large gap. Cette propriété est attribuée à des oxydes conducteurs TCO [19]. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massive est égal à 2,0. Le tableau I.2 donne quelques propriétés optiques.

Tableau I. 2 : Propriétés optiques du ZnO [20].

Propriétés	Valeurs
Transmission dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.7-2.2
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Coefficient d'absorption (cm-1)	10^4
Le gap optique (eV)	3.3

La propriété d'émission de nanoparticule de ZnO dépend de la méthode de synthèse employée il-y-a émission de la couleur jaune, bleu ou blanche.(**Figure I.7**)

**Figure I.7** : Variation de l'émission en fonction de longueur d'onde d'excitation [21]

La luminescence de ZnO correspond à l'émission de matériau ZnO à des photons sous l'action d'un faisceau lumineux à haute énergie ($E > 3, 4$ eV) ou d'un bombardement électronique d'électrons[20].Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes tels que: une bonne transparence, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante[22].

I.3.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc peut jouer un rôle de catalyseur photochimique dans certain nombre de réactions, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du colorant organique (bleu de méthylène), l'oxydation des phénols et aussi dans la synthèse du peroxyde d'hydrogène [21]. Il est utilisé souvent en tant d'un piège et capteur chimique des gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [20]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [23].

I.3.1.5 Propriétés de surface de l'oxyde de zinc

A température ambiante, la présence de groupes hydroxyles à la surface d'un oxyde métallique joue un rôle important dans les processus d'adsorption que se produisant à sa surface. On peut distinguer trois types de groupes hydroxyles adsorbés à la surface. Premièrement, l'eau libre, qui peut être éliminée autour de 100°C. Ensuite, l'eau physisorbée à la surface par des liaisons hydrogènes, qui peut être éliminée entre 100 °C à 200 °C. Enfin, l'eau chimisorbée, qui est liée à la surface par des liaisons fortes, et qui peut être éliminée autour de 200°C. La quantité des groupes hydroxyles présents à la surface d'oxydes est généralement déterminée par spectrométrie infrarouge par des méthodes chimiques et par analyse thermogravimétrique (TGA). La plupart des particules d'oxyde métalliques commercialement disponibles sont habituellement traitées à des températures supérieures à 500 °C pour éliminer tout composé volatil et additif provenant du procédé de synthèse. La concentration d'eau adsorbée à la surface est très variable et dépend fortement de la méthode de synthèse et du traitement thermique. De faibles concentrations en groupes hydroxyles d'environ 7,5 OH-/nm² ont été trouvées sur les particules d'oxyde de zinc commercial[23].

I.3.2 Applications de ZnO

Les applications de la poudre d'oxyde de zinc sont nombreuses et les principales sont résumées ci-dessous (figure I.8). La plupart des applications exploitent la réactivité de l'oxyde comme précurseur d'autres composés du zinc. Pour les applications en science des matériaux, l'oxyde de zinc a un indice de réfraction élevé, une conductivité thermique élevée, effet antibactériennes et de protection contre les UV. Par conséquent, il est associé dans des autres matériaux et des produits tels que les plastiques, la céramique, le verre, le ciment [24], le caoutchouc, les lubrifiants,[25] les peintures, les pommades, les adhésifs, les mastics, la fabrication du béton, les pigments, les aliments, les batteries, les ferrites, les ignifuges...etc [26].

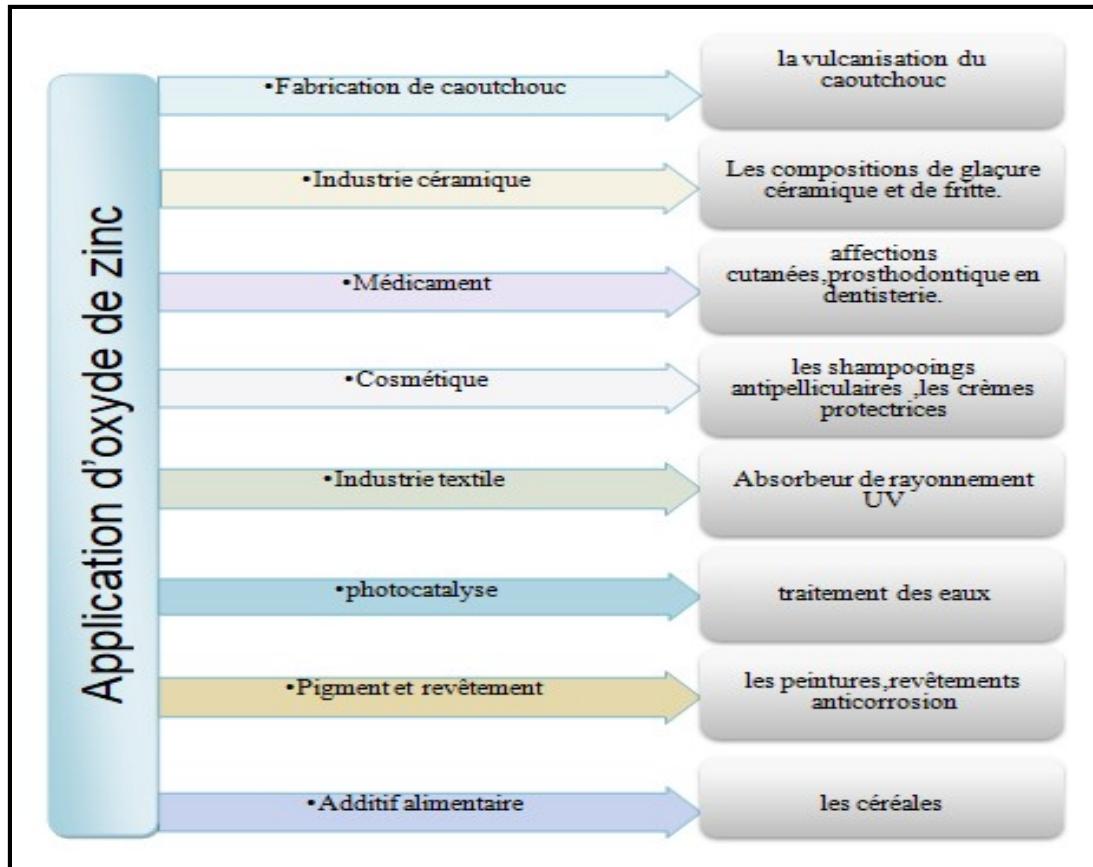


Figure I.8 : Schéma représente les différentes applications de ZnO.

I.3.3 Méthodes de synthèse

Les nanoparticules peuvent être synthétisées à l'aide de plusieurs techniques, notamment des méthodes physiques, chimiques et biogéniques [27] telles que le broyage à billes[28] l'électropulvérisation[29], la décharge par étincelle ou l'ablation laser [30], la condensation par un gaz inerte, le synthèse sol-gel, dépôt chimique et physique en phase vapeur et nanoémulsion[31]. Le choix de la technique de synthèse dépend du type de nanoparticules souhaité à synthétiser.

I.3.3.1 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques permettent généralement de moduler la taille et la morphologie des nanoparticules ainsi que les propriétés du matériau. La synthèse chimique définit comme l'obtention d'une espèce chimique composée à partir d'un corps simple[32]. Les méthodes les plus distinguées dans la littérature sont : la méthode sol-gel, la méthode solvo/hydrothermale, la méthode de précipitation, la synthèse par voie organométallique que la synthèse sol-gel, hydrothermale, CVD, sonochimique et verte.

I.3.3.2 Méthodes physiques

L'évaporation-condensation et l'ablation laser sont les approches physiques les plus reportés dans les procédés physiques de synthèse de ZnO. L'absence de contamination par les solvants dans les films minces préparés et l'uniformité de la distribution des NPs sont les avantages de ces méthodes physiques par rapport aux procédés chimiques. D'autre part, et par exemple la synthèse des nanoparticules d'argent à l'aide d'un four tubulaire à pression atmosphérique présente certains inconvénients. L'utilisation d'un four tubulaire qui occupe un grand espace, ou un l'utilisation d'un four à tube typique nécessite une consommation d'énergie de plus de plusieurs kilowatts et un temps de préchauffage de plusieurs dizaines de minutes pour atteindre une température de fonctionnement stable [33].

I.3.3.3 Synthèse verte

La biosynthèse de nanoparticules est une approche récente de synthèse de nanoparticules à l'aide de micro-organismes et de plantes qu'ayant des applications biomédicales. Cette approche est une approche respectueuse de l'environnement, rentable, biocompatible, sûre et verte[34]. La synthèse verte peut être effectuée à travers les plantes, les bactéries, les champignons, les algues, etc. Elles permet de production à grande échelle de ZnO NP sans impuretés supplémentaires[35]. Les NP synthétisées à partir d'une approche biomimétique présentent une activité catalytique plus importante et tout en limite l'utilisation de produits chimiques coûteux et toxiques[36].

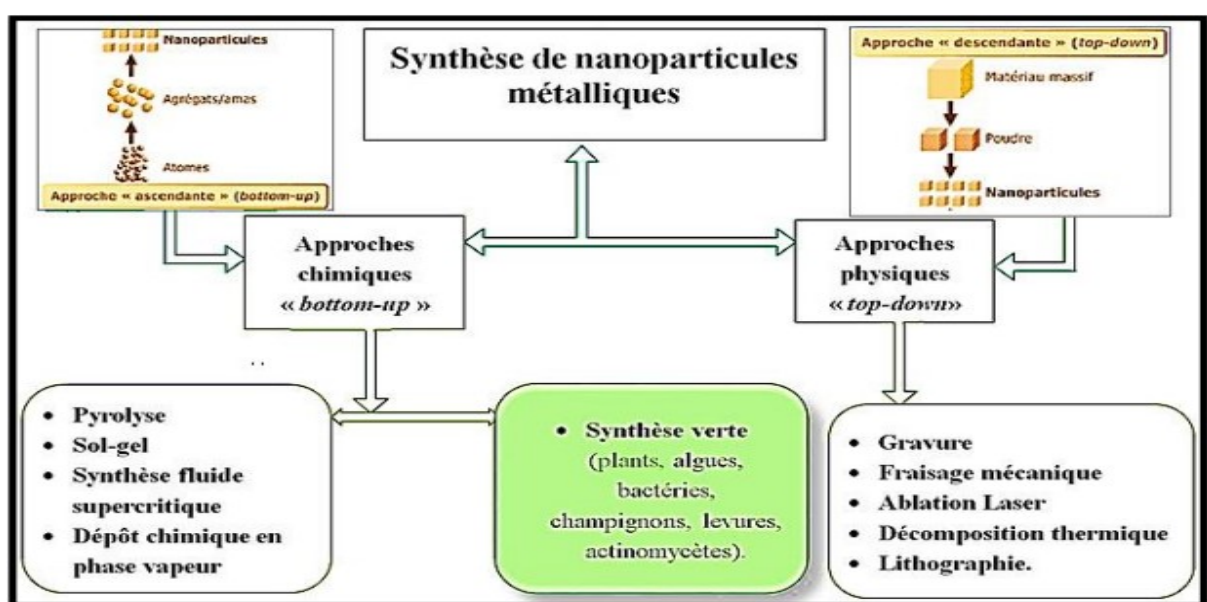


Figure I.9 :Schéma récapitulatif de synthèse de nanoparticules métalliques[37].

I.3.3.3.a) Synthèse verte de NPs ZnO à partir d'extrait de plante

Certaines parties de la plante comme les feuilles, les tiges, les fleurs peuvent être utilisées dans la biosynthèse la synthèse des NP ZnO en raison de leurs compositions qui sont très riche par les composés phytochimiques. En particulier, L'utilisation d'extraits naturels a partir des parties de plantes dans un processus chimique est très écologique [38]. Cette procédé nécessite peu de temps, moins d'équipement et qui permet de donner un produit très pur avec assez de quantité[39]. Les plantes sont la source préférée en biosynthèse des NP, car elles conduisent à la production de NP stables, de formes et de tailles variées [40]. La bio-réduction consiste à réduire les ions métalliques ou les oxydes métalliques en NP métalliques de valence 0 à l'aide de composés phyto-chimiques comme les polysaccharides, les composés polyphénoliques, les vitamines, les acides aminés, les alcaloïdes, les terpénoïdes sécrétés par la plante[39, 40].

Divers types de composés phyto-chimiques, tels que les flavonoïdes, les tanins, les alcaloïdes, les acides aminés et les protéines, se trouvent en abondance dans les différentes parties des plantes (fruits, feuilles, graines, etc.). La méthode de synthèse verte implique l'extraction de ces composés à l'aide de solvants respectueux de l'environnement, tels que l'eau distillée. L'extrait est ensuite mélangé avec le précurseur métallique pour produire les nanoparticules cibles. La présence des composés bioactifs dans l'extrait végétal est un facteur clé dans la formation de nanoparticules dans l'approche de synthèse verte. Ces composés ont la capacité de réduire les ions métalliques en nanoparticules métalliques via divers processus d'oxydation. Les groupes fonctionnels des composés phytochimiques, tels que les polyphénols, peuvent chélater les ions métalliques et former des complexes coordonnés, qui sont décomposés thermiquement pour obtenir les nanoparticules cibles. Les composés phytochimiques contenus dans l'extrait de plante peuvent également agir comme agent stabilisant pour empêcher l'agglomération des nanoparticules résultantes[41].

I.3.4 Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques

En général, le mécanisme de bio réduction du métal dans les extraits de plantes comprend trois phases principales : phase d'activation, phase de croissance et phase de terminaison[42].

(1) Phase d'activation

Il contient des ions minéraux qui récupèrent des précurseurs de sel en fabriquant des récepteurs végétaux. En plus, les ions métalliques passent d'un état d'oxydation monovalent ou binaire à un état de valence, le noyau des atomes des minéraux réducteurs se produit.

(2) Phase de croissance:

En référence à la fusion spontanée de nanoparticules, dont les petites nanoparticules fusionnent en particules plus grosses. Elle s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des particules.

(3) Phase de terminaison

Les nanoparticules atteignent leur activité maximale possible. Ce processus est affecté par la capacité des extraits de plantes à stabiliser les nanoparticules métalliques. Le procédé de formation de nanoparticules est représenté schématiquement sur la (figure I.10)

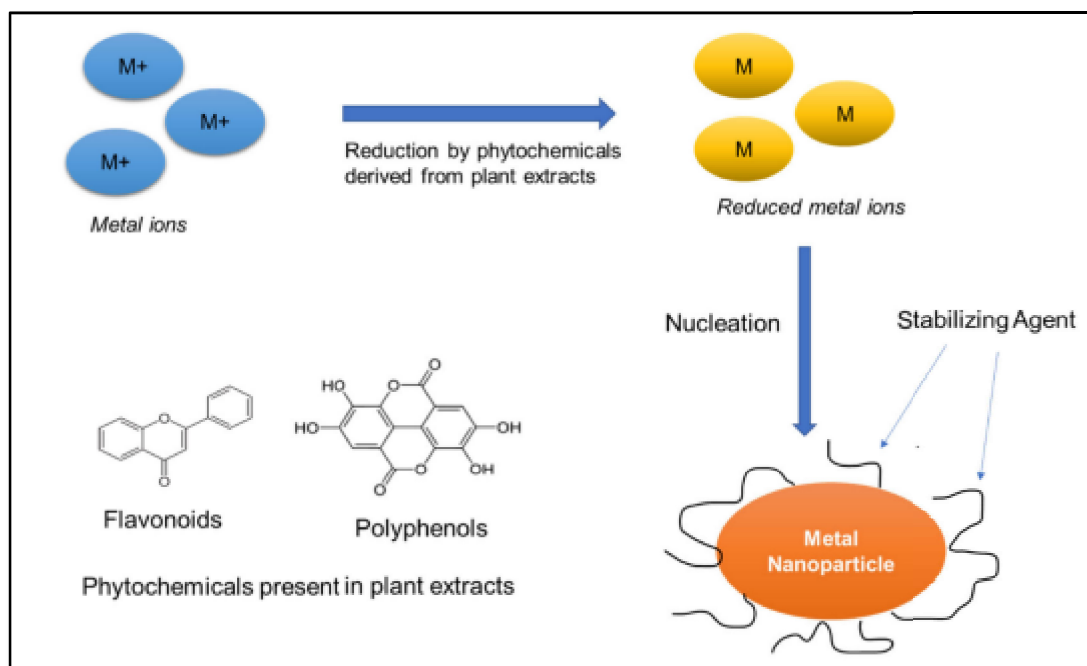


Figure I.10: Mécanisme de formation des nanoparticules métallique dans un extrait végétal[41]

Plante de Rosmarinus Officinalis L.**I.2 Rosmarinus Officinalis L :**

Le Romarin, est une herbe médicinale largement utilisée à travers le monde. Elle est, sans doute, l'une des plantes les plus populaires dans les cotes méditerranéennes[43]. Le romarin

est un espèce qui appartient a la famille de lamiacée de 50 cm à 1 mètre et plus, toujours vert, très aromatique, très rameux, très feuillé [44].; le nom de cette plante c'est un nom latin « ros marinus » (rosée de mer)[45],ou bien du grec « rhapsmyrinos » (buisson aromatique) [46], ou encore du latin « rhusmarinus » (Sumac de mer)[47]. On l'appelle également « herbe-aux-couronnes », et en provençal, « encensier »[48].



Figure I.11 : Plante Rosmarinus Officinalis[49].

Tableau I.3 : Position systématique du romarin

Caractéristiques	
Genre	Rosmarinus
Espèce	Officinalis
Famille	Lamiaceae
Origine	Méditerranée
Couleur de fleur	Bleu
Couleur de feuillage	Vert
Type de feuillage	Persistant
Hauteur	de 0.1 à 0.20 m
Largeur	de 1.20 à 1.50 m
Epoque de Floraison	Mars – Avril
Exposition	Soleil
Type de Sol	Sol drainé
plante parfume	Feuillage aromatique
Nom en français	Romarin
Nom local en Arabe	Azir, Iklil Aljabal, halhal

I.2.1 Intérêt de Rosmarinus Officinalis

I.2.1.1 Intérêt écologique

Le Romarin est une plante méditerranéenne. On la trouve à l'état sauvage, et on peut aussi le planter. En Algérie nous trouvons cette plante dans les jardins des sociétés, des écoles.... ces fleurs fleurissent toute l'année qui attire les insectes.

I.2.1.2 Intérêt médicinal

Romarin c'est la plante la plus populaire dans le bassin méditerranée. Elle a de nombreuses utilisations cultivées à des fins commerciales. Les feuilles de Romarin sont efficaces en cas d'hypertension, de dépression, de fatigue chronique aussi amélioré la mémoire[50].

I.2.2 Utilisation interne.

- Amélioration de la circulation sanguine et régulatrice des lipides.
- Antistress, antifatigue.
- Facilitation de l'activité rénale [51].

I.2.3 Utilisation externe.

- Accélération de la pousse des cheveux.
- Nettoyage de la peau.
- Utilisation contre les affections des peaux [51].

I.2.4 Métabolites secondaires

On distingue trois principales classes des métabolites secondaires :

1. les Composés Phénoliques,
2. les alcaloïdes
3. les terpénoïdes et stéroïdes.

I.2.5 Composés Phénoliques

Les composés phénoliques, ou polyphénols, retrouve dans les plantes et constituent une famille de molécules organiques largement présentes dans le règne végétal, ils correspondent à une très large gamme de structures chimiques et sont caractérisés par une répartition qualitative et quantitative très inégale selon les espèces considérées, mais aussi les organes, les tissus et les stades physiologiques[52]. Ce sont des métabolites secondaires produits par

les plantes pour interagir avec les autres végétaux et les animaux. Les composés phénoliques regroupent un vaste ensemble de substances chimiques comprenant au moins un noyau aromatique et un ou plusieurs groupes hydroxyle, en plus d'autres constituants. Le terme phénolique est utilisé pour définir des substances qui possèdent au moins un groupement hydroxyle (OH) substitué sur un cycle aromatique. Ce nom provient du composé parent le plus simple : le phénol[53]. Les polyphénols, qui forment une immense famille de plus de 8000 composés naturels[54], sont divisés en plusieurs catégories : les flavonoïdes qui représentent plus de la moitié des polyphénols ; les tanins qui sont des produits de la polymérisation des flavonoïdes ; les acides phénoliques, les coumarines, les lignines et d'autres classes existent en nombres considérables[55]. Le tableau illustre quelques composés phénoliques et sa structure chimique.

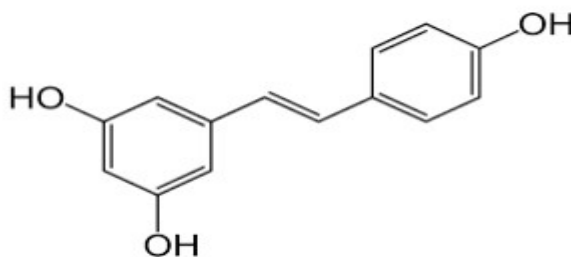


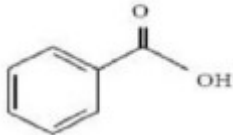
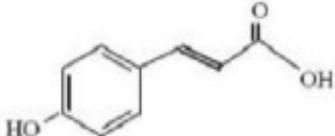
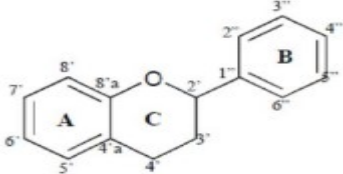
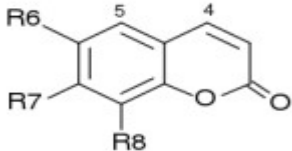
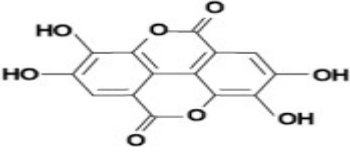
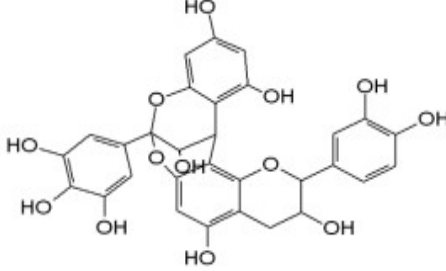
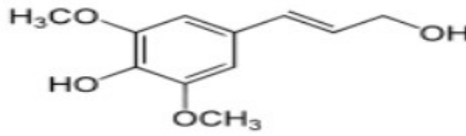
Figure I.12 : Structure de base des composés phénoliques[55].

I.2.5.1 Classification des polyphénols

Les composés phénolique sont classifié par leurs nombre total d'atomes et leurs structures de squelettes (selon HARBON en1980), on distingue les catégories suivantes :**(Tableau. I.4).**

- Les acides phénoliques (acides hydroxy benzoïques, acides hydroxycinnamiques).
- Les flavonoïdes.
- Les tanins et lignines[56].

Tableau. I.4 : les composés phénoliques et sa structure chimique[56].

Les composés phénoliques		Structure chimique
A. Les acides phénoliques	a-Les acides hydroxybenzoïques	
	b- Les acides hydroxycinnamiques	
B. Les flavonoïdes		
C. Les coumarines		
D. les Tanins	a-Tanins hydrolysables	
	b-Tanins condensés	
E. Les lignines		

Photocatalyse

I.3 Introduction

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou traitement des eaux par la dégradation des polluants organiques tels que les colorants à température ambiante et à pression atmosphérique. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

I.4 Les colorants

Un colorant est un produit apte de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements, qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. Les colorantes se caractérisent par leur capacité d'adsorption les rayonnements lumineux dans le domaine visible, l'intervalle de 380 à 750 nm[57]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron. [58].

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

I.5 Traitement par photocatalyse

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc (TiO_2, ZnO) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants .[59]

I.6 La catalyse

C'est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance est appelée catalyseur. La catalyse joue un rôle également déterminant dans des

processus industriels majeurs comme la synthèse de l'ammoniac, le raffinage du pétrole ou la réduction des oxydes d'azote dans les pots catalytiques[60, 61].

I.7 Le catalyseur

C'est un composé qui rend possible une réaction chimique, sans être transformée de manière définitive (qui sort indemne de la transformation) un catalyseur peut agir sur un acte élémentaire ou sur le bilan d'une réaction complexe. Aussi, il peut orienter vers une réaction plutôt qu'une autre. [60, 61]

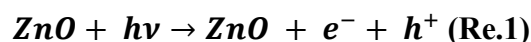
I.8 Photocatalyse

Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition).

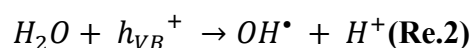
La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photo-catalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. De nos jours, le terme « photocatalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photo-catalyseur est un semi-conducteur (le plus souvent le dioxyde de titane TiO_2 dans notre cas à nous le ZnO), et non une molécule ou un complexe métallique de transition. Il est utilisé en général dans la purification de l'air et le traitement des eaux.[62]

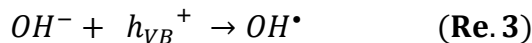
I.8.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique la photo-excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [15] se qui conduit à la formation de paires électrons/trous (Re.1)[63].

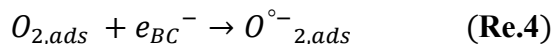


A la surface du semi-conducteur, les paires électron-trou peuvent se recombiner pour réagir avec les espèces adsorbées. Ainsi que les h^+ (trous positifs) peuvent réagissent avec l' H_2O ou OH^- adsorbés, donnant un radical OH^\bullet (Re 2, Re 3)[64].

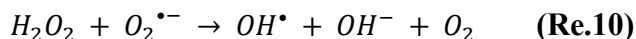
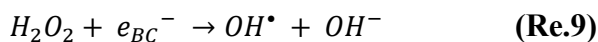
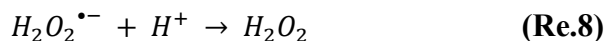
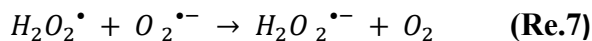
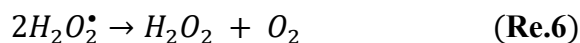
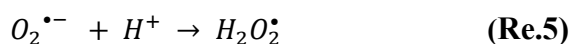




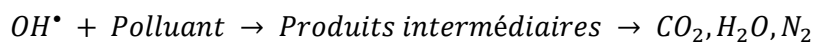
D'autre part, Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ (réaction.4).



En parallèle, ces anions superoxydes vont mener à la formation de H_2O_2 , soit via réaction 5 et réaction.6, soit via les réactions.7 et 8. Les radicaux OH^\bullet sont alors générés à partir de H_2O_2 suivant les équations de réaction. 9 et/ou 10[65].



En revanche, Ces radicaux OH^\bullet très oxydants sont responsables de la dégradation du polluants organiques dans les eaux usées, en formant des produits non toxiques tels que le CO_2 , H_2O et N_2 comme le montre la réaction 11 [73].



La figure suivante montre le principe de photocatalyse hétérogène

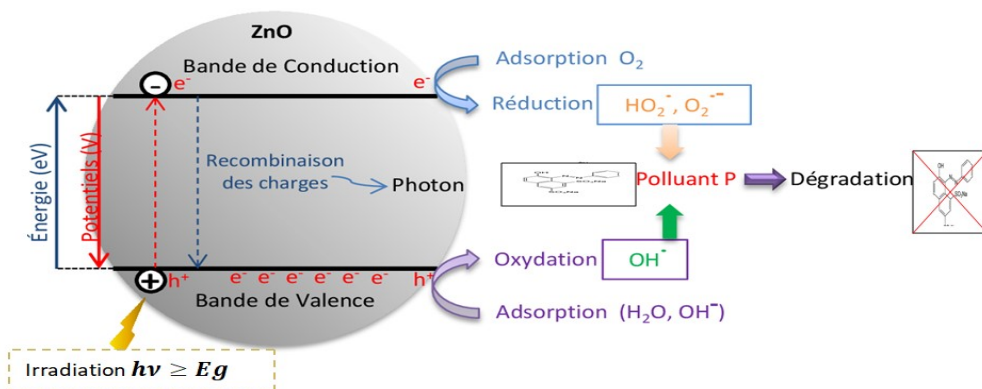


Figure I.13 : Principe de photocatalyse hétérogène de ZnO [15].

I.8.2 Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse Hétérogène est un domaine d'applications très varié. Elle se révèle à la fois comme une science catalytique arrivée à maturité on peut citer[66, 67] :

- Le dépôt de ZnO sous différentes formes : couches minces, matériaux autonettoyants.
- Le traitement de l'eau avec l'élimination des polluants.
- Le traitement de l'air (élimination des COV, des odeurs, des gaz toxiques).
- La dégradation des substances toxiques en ultra-traces dans l'eau.
- L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau.
- L'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x).

I.8.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.
- Le flux lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température[68-76].

I.9 L'adsorption

Le phénomène d'adsorption est défini comme la fixation d'une molécule, présente dans le fluide à traiter, sur un support poreux. Par définition la molécule fixée est nommée adsorbat et le support poreux adsorbant. Le phénomène inverse correspondant à la diffusion de l'adsorbat de l'intérieur des pores de l'adsorbant vers le fluide est appelé la désorption.

Il existe deux types d'adsorption :

- Chimisorption
- Physisorption

I.10 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une étude bibliographique de l'oxyde de zinc. Nous avons donné une description sur les nanoparticules, l'oxyde de Zinc, la plante Romarins et ainsi une descriptive générale sur la procédé photocatalytique. Nous avons montré dans un premier temps les différentes propriétés de ZnO ensuite les principales applications possibles. Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation de ce matériau.

Références bibliographiques

- [1] Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 2019. **12**(7): p. 908-931.
- [2] Ricaud, M. and O. Witschger, Les nanomatériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention. 2012, Technical Report ED 6050, INRS.
- [3] Belfenache, D.E., Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ ET Ag/TiO₂. 2012, Université de Constantine 1.
- [4] Le Marois, G. and D. Carlac'h, Les nano-matériaux, au cœur de la galaxie nano. *Les nanotechnologies, Réalités industrielles*, 2004: p. 65-72.
- [5] Balland, P., et al. Détermination des courbes limites de formage sur des matériaux nano-structurés. in *CFM 2007-18ème Congrès Français de Mécanique*. 2007. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.
- [6] Ambroise, D., et al., Les nanoparticules, in *Les nanoparticules*. 2021, EDP Sciences.
- [7] Noua, A. and R. Guemini, Preparation and characterization of thin films nanostructures based on ZnO and other oxides. 2019.
- [8] Oumhani, K., Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO:Al synthétisées par le procédé Sol-Gel, Université M.Boudiaf-Msila. Université M.Boudiaf-Msila, (2008).
- [9] A. Yadav, V. Prasad, A.A. Kathe, R. Sheela, Y. Deepti, C. Sundaramoorthy, Vigneshwaran, *Bull. Mate.*
- [10] Patra, R.N.M.D., Nanoparticle Self-Assembled Grain Like Curcumin Conjugated ZnO: Curcumin Conjugation Enhances Removal of Perylene, Fluoranthene, and Chrysene by ZnO. *Scientific Reports* |, April 2016.
- [11] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>.
- [12] https://stringfixer.com/fr/Zinc_white.
- [13] A. Rivaton, B.M., J. Soulestion, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J* **38** 2002, and 1349.
- [14] Abrahams, S. and J. Bernstein, Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1969. **25**(7): p. 1233-1236.
- [15] Thema, F., et al., Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *Materials Letters*, 2015. **161**: p. 124-127.
- [16] A. Elkaiem, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, Thèse de doctorat, département de physique, Université Mentouri, Constantine, 2015, pp. 12-13.
- [17] Minami, T., et al., Highly conductive and transparent silicon doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japanese journal of applied physics*, 1986. **25**(9A): p. L776.
- [18] U., B.-M.B., Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation. Application à la photo dégradation de méthyle orange. Juin 2018
- [19] Maury, C., Élaboration et caractérisation de matériaux hybrides à base de nanocelluloses et de nanoparticules inorganiques. 2014, Université du Québec à Montréal Université du Québec à Trois-Rivières.
- [20] Bouzidi, A., Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel. 2016, Université Mohamed Boudiaf, M'sila.

- [21] Zhou, K., Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. 2014.
- [22] Brown, H.E., Zinc oxide rediscovered. 1957: New Jersey Zinc Company.
- [23] Z. Khaled, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Département des Sciences de la Matière, Université Med Khider, Biskra, 2014, p. 15.
- [24] Sanchez-Pescador R, Brown JT, Roberts M, Urdea MS (février 1988). "La séquence nucléotidique du déterminant de résistance à la tétracycline tetM d'*Ureaplasma urealyticum*" . Recherche sur les acides nucléiques . 16 (3): 1216–7. doi : 10.1093 / nar / 16.3.1216 . PMC 334766 . PMID 3344217 .
- [25] Battez AH, González R, Viesca JL, Fernández JE, Fernández JD, Machado A, Chou R, Riba J (2008). "Nanoparticules de CuO, ZrO₂ et ZnO comme additif anti-usure dans les lubrifiants d'huile". Porter . 265 (3–4): 422–428. doi : 10.1016 / j.wear.2007.11.013
- [26] Ambica Dhatu Private Limited. Applications de ZnO. Archivé le 19 décembre 2019 à la date d'accès à Wayback Machine le 25 janvier 2009.8
- [27] Baig, N., I. Kammakakam, and W. Falath, Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. Materials Advances, 2021. 2(6): p. 1821-1871.
- [28] Piras, C.C., S. Fernández-Prieto, and W.M. De Borggraeve, Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. Nanoscale Advances, 2019. 1(3): p. 937-947.
- [29] Soliwoda, K., et al., Synthesis of monodisperse gold nanoparticles via electrospray-assisted chemical reduction method in cyclohexane. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. 482: p. 148-153.
- [30] Kim, M., et al., Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. KONA Powder and Particle Journal, 2017: p. 2017009.
- [31] Rane, A.V., et al., Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites, in Synthesis of inorganic nanomaterials. 2018, Elsevier. p. 121-139.
- [32] Jean-Marie SURZUR,(2020) « SYNTHÈSE CHIMIQUE », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 31 mai. URL :<http://www.universalis.fr/encyclopedie/synthese-chimique>.
- [33] S.Iravani.H.korbekandi.S.V.Mirmohmmadi and B.Zolfaghari, (2014)Nov Dec,“_Synthesis of silver nanoparticles_ chemical, physical and biological methods.”,385-406.
- [34] Salam, H.A., R. Sivaraj, and R. Venkatesh, Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.-Lamiaceae leaf extract. Materials letters, 2014. 131: p. 16-18.
- [35] R. Yuvakkumar, J.S., A.J. Nathanael, M. Sundrarajan, S.I. Hong, Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and its antibacterial applications, Mater. Sci. Eng. C. 41 (2014) 17–27, doi:10.1016/j.msec.2014.04.025.
- [36] Subramanian, A., Green biosynthesis of ZnO nanoparticles using *Vitex negundo* L. extract: Spectroscopic investigation of interacti.Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2015. 149: p. 143-148.
- [37] M. Ricaud, O. Witschger, Les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, ED 6050, INRS(2012), p.07.

- [38] Agarwal, H., S.V. Kumar, and S. Rajeshkumar, A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 2017. 3(4): p. 406-413.
- [39] Heinlaan, M., et al., Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 2008. 71(7): p. 1308-1316.
- [40] Qu, J., et al., Zinc accumulation and synthesis of ZnO nanoparticles using *Physalis alkekengi* L. *Environmental pollution*, 2011. 159(7): p. 1783-1788.
- [41] Aldeen, T.S., H.E.A. Mohamed, and M. Maaza, ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022. 160: p. 110313.
- [42] Berra Djamil, (2020), "Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera* L et leur par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera* L et leur activités biologiques".
- [43] Fadil, M., et al., Optimisation des paramètres influençant l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. par la méthodologie de surface de réponse Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. by response surface methodology. *J. Mater. Environ. Sci*, 2015. 6(8): p. 2346-2357.
- [44] Makhoulfi, A., Etude des activités antimicrobienne et antioxydante de deux plantes médicinales poussant à l'état spontané dans la région de bechar (*Matricaria pubescens* (Desf.) et *Rosmarinus officinalis* L) et leur impact sur la conservation des dattes et du beurre cru. Mémoire de obtenir le grade de doctorat d'état en biologie. université Aboubaker Belkaid. Bechar. P, 2010. 166.
- [45] Scheler, J.A.U., Dictionnaire d'étymologie française. 1862.
- [46] Genaust, H., Etymologisches Wörterbuch der botanischen Pflanzennamen. 2013: Springer-Verlag.
- [47] Rameau, J.-C., et al., Flore forestière française tome 3, région méditerranéenne: Guide écologique illustré. Vol. 3. 2008: CNPF-IDF.
- [48] Huguette, M., La route des épices, aromatisants, condiments et mélange d'épices. sang de la terre, Paris. p, 2008. 190.
- [49] https://www.pepiniere-bretagne.fr/detail-article.php?ID_ARTICLE=9342.
- [50] Boulzazen, A.E., Evaluation de l'activité antioxydante et antimicrobienne d'une plante aromatique (*Rosmarinus Officinalis* L.) de la forêt Béni Melloul–Khenchela. 2017.
- [51] Bousbia, N., Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. 2011, Université d'Avignon.
- [52] Macheix, J.-J., Les composés phénoliques des végétaux: quelles perspectives à la fin du XXème siècle? *Acta botanica gallica*, 1996. 143(6): p. 473-479.
- [53] D. Ouahida, O. Mohammed Ridha, Optimisation de l'extraction des polyphénols des (*Phoenix dactylifera*) L par différents solvants et méthodes, in, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [54] Lugasi, A., The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases. *Acta biologica szegediensis*, 2003. 47(1-4): p. 119-125.
- [55] A. Meriem, Optimisation des conditions d'extraction des composés phénoliques par ultrason des feuilles de *Phoenix dactylifera* L, in, 2014 – 2015.
- [56] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, Ph. J. Sainctavit, *Magn. Mater.* 2005, 228, 354.

- [57] Djebabra, B., N.E.I. Lamri, and A. Benosmane, Elimination Du Colorant Rose Bengale En Solution Aqueuse Par Adsorption Sur Un Charbon Actif. 2021.
- [58] Hakima, H. and G. Zineb, Dégradation de Rhodamine B par le persulfate de potassium. 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [59] Ibtissem, M.B., Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. 2017, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [60] <https://www.canal-4.tv/video/université-de-tous-les-savoirs/la-catalyse.1888>.
- [61] Blal, R. Etude des propriétés photocatalytiques d'un semi conducteur, application à la dégradation d'un polluant organique Université Ahmed Draïa Adrar Faculté des Sciences et de la Technologie Département des Sciences de la matière 2019/2020.
- [62] Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc (ZnO) pour la photodégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S Lazaar M, Baddou H, Wang X, Université de Montpellier 2016-2017.
- [63] Simon, J. C., Daubey, B., NONET, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), journal Scientifique des ISILF, n°22, (2008), p 2-25.....
- [64] SIMON, J. C., DAUBY, B., Nonet, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), journal Scientifique des ISILF, n°22, (2008), p 2-25
- [65] Gandhimathi, R., Durai, N. J., Nidheesh, P. V., Ramesh, S. T., Kanmani, S. Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, vol 10, (2013).
- [66] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/CD_Catalyse/pdf/10-Herrmann%20-mep-Cor-V.pdf. (07-06-15).
- [67] Bouafia, S. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. Journal de Recherche et Développement, n° 20, (2011), p 6-7.
- [68] etude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industries par les procédés photocatalytiques en présence de (UV-ZnO).
- [69] Saquib M., Muneer M., TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. Dyes and Pigments, 56 (2003), pp. 37-49.
- [70] Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J.M., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental 77 (2007), pp. 1–11.
- [71] Carp O., Huisman C.L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, 32 (2004), pp. 33-177. .
- [72] N.Lydakis-Simantiris, D.Riga, E.Katsivela, D.Mantzavinos, and N.Xekoukoulotakis, TiO₂ assisted photocatalytic disinfection spring water and biologically treated municipal waste water.
- [73] Hellali Siham application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) 2012.
- [74] J.M.Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous to the removal today 53 (1999) 115-129.

- [75] Parra Cardona Sandra Patricia, coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects, These N° 2470, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).
- [76] Chen D., Ray A.K., Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ suspension, Water Res., 32 (11) (1998), pp. 3223-3234.

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II.1 Introduction

De nos jours, la synthèse verte des nanoparticules métalliques telles que ZnO est devenu est un sujet d'actualité, car ce type de synthèse est économique et non toxique en utilisant les des micro-organismes et des plantes (feuilles, les racines...).

Dans ce chapitre, nous exposons les différents matériaux et produits chimiques utilisés, ainsi que les méthodes expérimentales employés en synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO. Nous exposant ensuite son application dans la dégradation de la polluant organique tel que Orange G et les différentes techniques de caractérisation comme, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge de Transformé à Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-vis et la photo-dégradation.

II-2 Produits et Matériels

II.2.1 Matériels

La verrerie utilisée pour la préparation et la conservation des échantillons:

- Bêchers
- Erlenmeyer
- Fioles jaugées avec différents volumes (10, 50, 100 et 500 ml).
- Verre de montre, tige en verre.
- Cristallisoirs
- Eprovettes graduées.
- Burette.
- Pipettes avec des volumes variables.
- Ampoules à décanter
- Tubes de centrifugation.
- Cuves de spectromètre.
- Tamis moléculaire (d=0.2mm).

II.2.2 Appareillage

On cite:

- Spectrophotomètre UV-Visible. (BAUSCH& LOMB)
- Agitateur magnétique, support,
- Etuve
- Centrifugeuse (Hetich UNIVERSAL 2S)
- Appareil de DRX « Mini Flex 600 » (Rigaku).

- Pompe de filtration sous vide.
- Broyeur électrique.
- Four pour la calcination.
- Papier PH.

II.2.3 Produits chimiques

Les différents produits chimiques utilisés sont présentés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés dans la synthèse.

Produits Chimiques	Formules chimique	Fournisseurs	Pureté
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochemchemopharma	98%
Acide chlorhydrique	HCl	Merck	37%
Chlorure de Fer(III)	FeCl ₃	Sigma-Aldrich	96%
Nitrate de zinc hexahydraté	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Panreac	98-102%
Zinc	Zn	Panreac	
Méthanol	CH ₃ OH	Honeywell Riedel-de Haen	99.5%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Honeywell Riedel-de Haen	96%
Aceton	C ₃ H ₆ O	Honeywell Riedel-de Haen	99.5%
Orange G	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	Biochemchemopharma	85%

II-3 L'extrait de Rosmarinus

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est les feuilles du Romarins. La collecte de cette plante a été réalisée durant le mois d'avril (2022) au niveau de campus universitaire de l'université ibn Khaldoun de Tiaret (Zaaroura) en Algérie. Les feuilles de cette plante sont des feuilles vertes avec une forme en fuseau de 3 à 5 cm, très odorantes (Figure II.1.b). Pour la préparation de l'extrait de Romarins, les feuilles ont été rincées plusieurs fois avec de l'eau de robinet pour enlever les impuretés (débris et sable) puis laver par l'eau distillé, on les sèche

puis on les coupe en petits morceaux. Les morceaux de feuilles obtenues ont été broyés par un broyeur électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

Pour préparer l'extrait de Romarin. On fait dissoudre 30g de la poudre obtenue dans 300 ml d'eau distillée puis on fait bouillir le mélange à 60 °C pendant 15-20min afin de le débarrasser des agents pathogènes. Après refroidissement, on filtre la solution par une pompe de filtration. Enfin, on conserve l'extrait obtenu à 4°C pour l'utiliser ultérieurement.



Figure II.1: a) Montage d'extraction de Rosmarinus. b) les feuilles de Rosmarinus.

II.3.1 Analyse photochimique d'extraits de Rosmarinus Officinalis

L'analyse photochimique basée sur des techniques qui nous permettent de déterminer une classe de composés ordinairement physiologiquement actifs qui sont les composés phénoliques [1].

II.3.1.1 Test de flavonoïdes

Une quantité de 2 ml d'extrait ont été traités avec de la poussière de Zn et HCl conc. , l'apparition d'une coloration allant de l'orange au rouge pourpre indique une réaction positive la présence de flavonoïdes [2].

II.3.1.2 Test de saponine

Dans un tube à essai 2 ml de l'extrait est mis en contact avec 3ml d'eau distillé. Le mélange est agité pendant 5 min, la formation d'une mousse persistante nous indique la présence de saponines dans l'extrait [3].

II.3.1.3 Test des tanins

Une quantité de 1 ml de l'extrait est placée dans un tube essai. L'ajout de 2 à 3 gouttes de chlorure ferrique (FeCl_3 à 2%) permet de détecter la présence ou l'absence des tanins, la

couleur vire au bleu noir en présence de tanins gallique, et au vert foncée en présence des tanins catéchique[4].

II.3.1.4 Test des phénols

2 ml de l'éthanol est ajouté à 2 mL de l'extrait, l'ajout de quelques gouttes de FeCl_3 permet l'apparition d'une coloration verdâtre qui indique la présence des phénols[5].

II-4 Synthèse des nanoparticules de ZnO

La synthèse des nanoparticules des ZnO se fait par deux méthodes : verte et chimique

II.4.1 Méthode de synthèse par voie chimique de ZnO pur

Le processus de synthèse a été effectué en addition (dosage) vigoureuse de l'hydroxyde de sodium à 1M avec la solution de nitrate de zinc hexahydraté à 0.5M. La solution de NaOH (1M) a été préparé par la dissolution de 9g de la soude dans un volume d'eau distillée et la solution de nitrate de zinc a été préparé par la dissolution d'une quantité de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 7 g dans un volume 50 ml d'eau distillée.

Le mélange réactionnel a été maintenu à 70 °C pendant 2 h sous l'agitation magnétique. Le changement de couleur de la solution à partir de transparent à blanc a été noté. Puis la solution obtenue est filtré afin de séparer la phase liquide et la phase solide (le précipite).Le résidu obtenu est séché dans une étuve à 80°C pendant une nuit puis avant qu'il soit calciné à 500° pendant 4h sous vitesse du chauffage à 10°C/min. Après l'étape de calcination, nous avons obtenu une poudre blanche correspondant aux nanomatériaux de ZnO (la figure II.2).



Figure II.2 : Nanoparticule ZnO synthétisé par la méthode chimique.

II.4.2 Méthode de synthèse par voie verte de ZnO (extrait de plante)

II.4.2.1 Protocole 1 de synthèse par calcination

Dans un erlenmeyer enclos, une solution de mélange a été préparée par l'ajout d'une solution de NaOH (à 2M) à une solution qui contient 5g de nitrate de zinc hexahydraté et de 30 ml de l'extrait de la plante, Le mélange s'effectue sous agitation magnétique continué et en chauffage à 80°C pendant 3 heures.

Après réaction de co-précipitation, Une étape de filtration et de rinçage successives a été faites avec une solution alcoolique (eau distillée/éthanol : 3/1). Après le rinçage, on met le produit dans une centrifugeuse (3000 rpm pendant 10 min). Ensuite, on fait sécher le mélange pendant une nuit à 80°C. Enfin, on fait une calcination à 500°C pendant 4h (10°C/min). Après cette étape, on obtient une poudre blanche désigné par **G-ZnO-C**. (figure II.3.a)

II.4.2.2 Protocole 2 synthèse sans calcination

Dans un erlenmeyer de volume 250 ml nous versons un volume 90ml de la solution de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (à 0.1M) et on ajoute un volume de 10 ml d'une solution de l'extrait. Cette étape se fait par ajout rapide sous vive agitation à température ambiante pendant 4 à 5h. Puis, on ajoute l'hydroxyde de sodium (NaOH) goutte à goutte pendant 15 minutes sous agitation magnétique continue sous la température ambiante pendant 5 heures du temps. La suspension obtenue est de couleur jaune pâle. Cette solution contenant les nanoparticules de ZnO a été séché dans une étuve à température de 100 C° et pendant un nuit, afin d'obtenir un précipité blanc. La poudre obtenue a été ensuite lavée 2 à 3 fois par l'eau distillée puis 3 à 4 fois par le méthanol, puis centrifugée et séchée à l'air ambiant. La poudre finale est désignée par le nom **G-ZnO-NC** (Voir figure II.3.b).

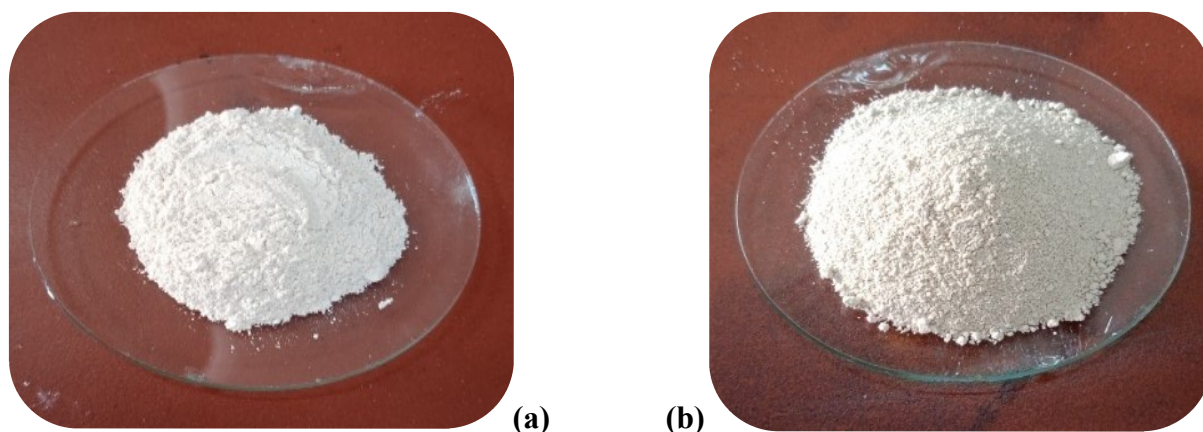


Figure II.3: Nanoparticule de ZnO synthétisé par l'extrait de Rosmarinus : (a) calciné (ZnO-C) et (b) non calciné (ZnO-NC)

Figure II.4 : L'organigramme récapitule les étapes de synthèse verte des NPs ZnO.



Figure II.4: Schéma de synthèse des nanoparticules ZnO par la plante Rosmarinus

II.5 Méthodes de caractérisation

Ce chapitre présente les principales techniques de caractérisation et les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail.

II.5.1 La diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 °A[6]. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse pour les matériaux solides, qui nous permet d'identifier la forme (dimension de la maille, position des atomes...) et le type de structure des produits cristallisés par comparaison avec des spectres de produits référencés dans une base de données.

II.5.1.1 Principe de DRX

Le principe de fonctionnement de DRX est lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec la matière cristallisée, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réédite sous forme d'un rayonnement X (un faisceau diffracté) avec un angle θ de même longueur d'onde. L'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ sera représentée sur le diffractogramme obtenu. La direction du faisceau diffracté est donnée par la *loi de Bragg* s'exprimé par l'équation :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation II.1}$$

Où:

d : représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin(entre deux plans cristallographique).

λ : est la longueur d'onde des rayons X (faisceau incident ($\lambda=1.540$))

n: est nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction.

θ : représente l'angle d'incidence des Rayons X par rapport à la surface de l'échantillon le principe schématisé comme suit :

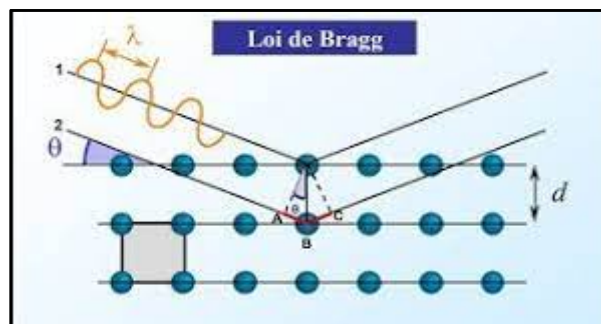


Figure II.5: schéma de principe de la loi de Bragg[7]

II.5.1.2 Appareillage

Dans notre étude, les analyses de DRX pour les nanoparticules synthétisées de ZnO ont été effectuées sur un diffractomètre de type Rigaku (figure II.6) qui est disponible dans notre laboratoire. En bref, Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_α , ayant une longueur d'onde moyenne de 1.5406\AA , avec une tension de 40KV et un ampérage de 40 mA, en balayage de 10° à 80° (2θ) et en pas de mesure de 0.02 (2θ). L'enregistrement du spectre de diffraction nous permet de l'identification le type de la structure cristalline, les paramètres de maille et la taille des nano ZnO cristallisés.



Figure II.6 : Appareil de DRX

II.5.1.3 Détermination de la taille des grains :

La taille D des cristallites des différents échantillon est calculés par utilisation de la formule de Debye – Scherrer[8]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D : la taille des grains (nm).

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

β : largeur à mi-hauteur de la pic de diffraction.

θ : Position du pic de la diffraction considérée.

Les distances sont considérées en A° et les angles en radian.

II.5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique efficace qui basée sur l'absorption d'un rayonnement de région infrarouge par le matériau analysé. Cette technique utilise les spectres d'adsorption électromagnétique, de réflectance et de transmission dans la gamme infrarouge pour analyser les liaisons moléculaire des échantillons. Elle peut être employée pour l'indentification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon tel que le groupement fonctionnel. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$.

a) Principe :

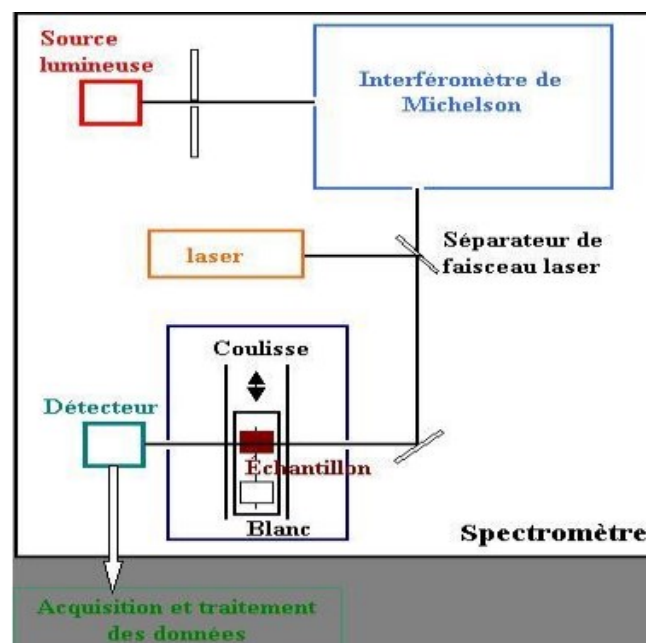


Figure II.7: schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier.[9]

II.5.2.1 Appareillage

L'analyse spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier est faite par la marque Bruker. L'appareil est combiné par un micro-ordinateur qui contient un logiciel spécialisé dans l'acquisition et le traitement des résultats de gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$.



Figure II.8 : Spectromètre Infrarouge FTIR.

II.5.3 Spectroscopie UV-visible

La spectrométrie UV-visible est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance. C'est une technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission[10] et l'absorption de la lumière. Le domaine de longueur d'onde s'étend environ 200 à 800 nm (visible :400 nm-800 nm)et (ultraviolet:200 nm-400 nm).[10]

II.5.3.1 Principe

La spectroscopie UV-visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre repose sur la transition des électrons dans l'état fondamentale vers l'état excité par l'absorption d'un photon.

L'utilité de la spectrophotométrie est de déterminer la concentration d'une espèce en solution ou suivre la cinétique de la dégradation ou l'apparition d'une espèce.[11]

Dans un spectroscope, la solution est placée dans un cuve de longueur l . Elle reçoit un rayonnement d'intensité notée I_0 ,une partie de cette lumière incidente est absorbé par le milieu et transmis l'autre notée I . [12]

Le fonctionnement du spectromètre c'est le principe de la **Beer Lambert** qui désigne la partie de rayonnement incident absorbé par une substance de concentration C est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes. [13]

A partir de ces intensités, on définit l'absorbance A par l'application de **Beer Lambert** : [14]

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equation II.2}$$

Avec :

- l : largeur de la cuve de spectroscopie en cm.

- ε : coefficient d'adsorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- C : concentration de la substance dissoute en $mol \cdot L^{-1}$.

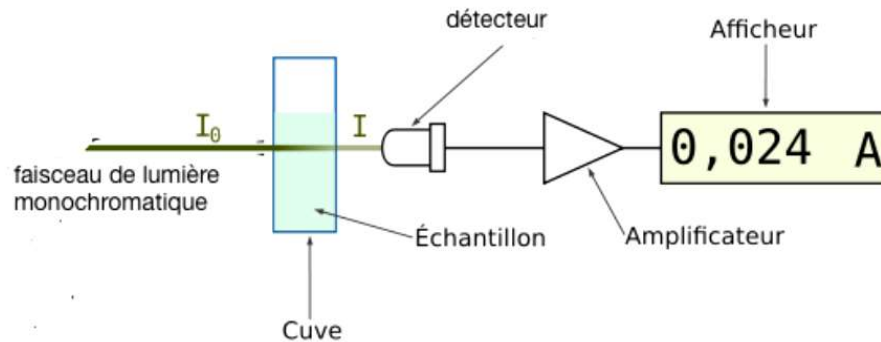


Figure II.9 : Schéma de principe de spectroscopie UV- visible.[15]

Le spectrophotomètre UV-vis est composé des éléments suivants :

- Source de lumière monochromatique : (visible: Lampe à incandescence à Tungstène et iode) et (UV : Lampe à arc à Deutérium ou à Xénon, ou mercure).
- Monochromateur : Prisme ou Réseau
- Cuve : visible : en verre et UV en Quartz.
- Détecteur : photomultiplicateur ou photopiles.

a) Appareillage



Figure II.10 : spectrométrie UV visible.

II.6 Les Tests photocatalytiques

II.6.1 Conditions expérimentales :

- **Polluant** : Orange G (OG).
- **Photocatalyseur** : nanoparticule d'oxyde de Zinc (ZnO).
- **Source d'irradiation** : Lampe LED (lumière blanche).

II.6.2 Polluant organique étudié (Orange G) :

Orange G est un colorant anionique appartient à la classe des colorant azoïque qui soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol. Il apparait sous forme d'une poudre orange foncé. Il est utilisé pour des colorations strichromiques. Il permet aussi à la coloration des hématies. Il est couramment rencontré dans les industries textiles qui jouent le rôle d'un colorant histologique[18].



Figure II.11 : Verre de l'acide Orange10 (Orange G) [19]

Orange G est un composé toxique, mutagène et cancérigène. Ce tableau illustre les caractéristiques physico-chimique de l'Orange G [20]:

Tableau 2 : les caractéristique physico-chimique de l'orange G.

Nom commercial	Orange G
Famille	Colorant
Masse Molaire (g/mol)	452.37
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
Appellation chimique	7-hydroxy-8-phényldiazénylnaphtalène-1,3-disulfonate de disodium
$\Lambda_{max}(nm)$	477-478
T° fusion	141
Solubilité	80g/L dans l'eau
Synonyme	Orangé G, orange acide 10
Structure moléculaire	

II.6.2.1 Préparation des solutions de colorant :

- ↪ **Solution mère :** une solution de colorant Orange G avec une concentration de 100 mg/l a été préparée à partir d'une quantité de poudre de masse connue qui dissous dans un volume de l'eau distillée, sous l'effet d'agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale de colorant.
- ↪ **Solution fille :** à partir de la solution mère, nous avons préparé d'autres solutions filles en différentes concentrations par la dilution. La figure II.12 montre les solutions filles préparées à partir de la solution mère du colorant étudié.



Figure II.12: les solutions filles à différentes concentrations.

II.6.2.2 Détermination de la courbe d'étalonnage :

La solution mère de l'orange G de concentration 100 mg/l a été préparée en mettant une masse 100 mg de colorant dans un volume de 1l de l'eau distillée. Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration de l'orange G au cours du temps de dégradation est fait par spectrophotométrie UV/Visible à $\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$.

Pour établir la courbe d'étalonnage, il consiste de déterminer les propriétés spectrophotométriques UV-visible de ce colorant. Cette détermination est basée sur la détermination de λ_{max} par laquelle l'absorbance est maximale. Une série des solutions d'OG à des concentrations bien déterminées sera préparée par la dilution successive de la solution mère.

II.6.3 Montage expérimental de photo-dégradation

II.6.3.1 Réacteur

La photodégradation de l'Orange G est réalisée dans un réacteur de volume 250 ml. Le volume de la solution est fixé à 100 ml pour toutes les expériences. Le pH de la solution ajustée à l'aide d'une solution de HCl (1N) et une solution de NaOH (1N). Une fois la solution devenue homogène, on fait introduire une quantité connue de catalyseur puis un volume d'acétone. Le réacteur est exposé à une lumière blanche (visible) LED. La réaction est effectuée à une température ambiante et sous une agitation modérée.



Figure II.13: Montage de la dégradation d'Orange G.

a) Lampe :

Les radiations lumineuses visible sont produites par d'une lampe LED, la technologie LED est de base des matériaux phosphorescents couvrant le spectre visible, une émission de lumière blanche par le revêtement de phosphore utilisé.

b) Protocole

L'expérience de la photodégradation a été effectuée par un réacteur de 250 ml et une lampe LED. La distance entre la solution d'OG et la lampe UV est de 6cm.

La solution de mélange réactionnelle a été préparée par l'addition des quantités connues de catalyseur et d'acétone, à une solution d'OG à concentration bien définie en pH fixe. La réaction se déroule à une température ambiante (20 à 25 °C). On laisse le mélange sous l'agitation à l'obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre d'absorption/désorption.

Ensuite, On fait allumer la lampe et on met le système en face de la source d'irradiation pour initier le processus de photodégradation.

Au cours de la réaction, des prélèvements de 3 ml s'effectuent à chaque 10 min jusqu'à atteindre une heure, puis on fait des autres prélèvements à chaque 30 min. Après, on fait une centrifugation pour éliminer les particules de ZnO. À la fin, on mesure l'absorbance d'OG à une longueur d'onde de 477 nm. La durée de l'expérience est de 180 min. Avant de commencer les réactions de photocatalyses, on fait des tests préliminaires : test photolyse et test d'adsorption.

II.6.4 Test photolyse :

On ajoute à la solution d'Orange G de concentration 10 mg.l^{-1} un volume de 50 ml de l'eau distillée. Le mélange est réalisé sous agitation magnétique et à l'exposition des radiations UV mais en absence de catalyseur. Des prélèvements de 3 ml s'effectuent à 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 jusqu'à 180 min. Enfin, on passe les échantillons préparés par l'analyse spectroscopie UV visible.

II.6.5 Test d'adsorption :

Dans ce test, on ajoute à la solution d'Orange G de 10 mg.L^{-1} une masse de 0.05g de catalyseur sous l'agitation magnétique et l'absence de la lumière. Puis, on fait des prélèvements à chaque 10 min pendant une heure puis des autres prélèvements à chaque 30 min jusqu'à 180min. A la fin, on mesure l'absorbance par le spectrophotomètre UV-visible.

II.6.6 Effet des paramètres opérationnels :

II.6.6.1 Effet du pH de la solution

L'effet du pH a été étudié à trois conditions, acide, neutre et basique en variant le pH de 4 à 9. On réagit 100 ml de la solution d'Orange G de 5 mg.l^{-1} avec une masse de 0.05g de catalyseur en variant le pH (4 ; 6,8 ; 7 ; 7,5 et 9). Ce dernier est ajusté par l'ajoute de l'acide chlorhydrique (HCl à 1N) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH à 1N).

II.6.6.2 Effet de l'ajoute de l'Acétone

Pour étudier l'effet de l'acétone comme un photocenseur dans le photo-dégradation de l'OG, nous avons varié son volume de ($V_{\text{acétone}} = 5 \text{ ml}, 15 \text{ ml}, 25 \text{ ml}$) dans le mélange

réactionnel qui contient une concentration de $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'OG avec une quantité de catalyseur ZnO (0.05g) en milieu de $\text{pH}=7.5$.

II.6.6.3 Effet de la dose de catalyseur

La quantité de catalyseur est l'un des facteurs les plus importants dans la procédure de photo-dégradation. Dans cette partie nous avons testé des différentes masses de catalyseur ($m_{\text{cat}} = 0.04\text{g}$; 0.05g ; 0.06g ; 0.07g et 0.08g) pour traiter la solution de OG (5mg/l) en pH initiale de 7.5 .

II.6.6.4 Effet de la concentration

Le taux de contamination des eaux joue un rôle critique pour évaluer l'efficacité de procédé photocatalytique. Pour cela nous avons fait varier la concentration de Orange G dans la solution de 5 à 30mg/l ($5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), tout on garde la quantité de catalyseur à 0.05g et une volume 25ml de l'acétone avec a un pH de $7,5$ initiale de milieu aqueux.

II.7 Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre les protocoles expérimentaux, procédés durant toute notre mémoire. Commenant par la synthèse par deux méthodes différentes des nanoparticules de ZnO, puis l'utilisation de ses derniers comme des photocatalyseurs à dégrader l'orange G sous l'irradiation LED, et enfin nous avons évalué les différents paramètres de procédé photodegradation tels que : Le pH , la quantité d'acétone, la dose de catalyseur et la concentration de colorants Orange G.

Références bibliographiques

- [1] Etude Rwandaises. (1977). Médecine traditionnelle et pharmacopée rwandaise, Butare, UNR, 19 pages.
- [2] Ciulel I. (1982). Methodology for analysis of vegetable drugs. ED I. P.A.C. Romania.
- [3] Bruneton J. (1993). « Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales ». 2eme ed ; université de paris-sud, France, 389-617.
- [4] Rizk A-M. (1982). Constituents of plant growing in Qatar, Fitoterapia, 52 (2), 35-42.
- [5] Hussain I ; Ur Rehman Khattak M ; Ullah R ; Muhammad Z ; Khan N ; Khan F-A ; Ullah Z and Haider S. (2011). Phytochemicals screening and antimicrobial activities of selected medicinal plants of Khyberpakhtunkhwa Pakistan African Journal of Pharmacy and Pharmacology Vol. 5(6), pp. 746-750.
- [6]. Peng, X., et al., Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. Aquatic Toxicology, 2011. 102(3-4): p. 186-196.
- [7] Selka, K. and B. Nasri, Application de la photocatalyse pour la dégradation de la pollution azote, 2020, université Ahmed Draïa-ADRAR.
- [8] Ayouchi, R., et al., Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. Thin solid films, 2003. 426(1-2): p. 68-77.
- [9] Schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier <https://www.google.com/url>.
- [10] Benyahia, E.-H., Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. 2012.
- [11] Merabet, S., et al., Modélisation et optimisation de la photodégradation du 4-méthylphénol dans un réacteur à recirculation en présence d'UV/ZnO. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009. 22(4): p. 565-573.
- [12] A.i.G.p.U.F.A.S.-. Analyse instrumentale Gaouchi partie 1 Université Ferhat Abbas Sétif -1 . 2019 /2020
- [13] C.I.à.l.s.I.I.R.I.e., Culturesciences. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). [Image en ligne]
- [14] Shinde, G., et al., A Review on Advances in UV Spectroscopy. Research Journal of Science and Technology, 2020. 12(1): p. 47-51.
- [15] Bozetine, H., Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, 2017, Université Mouloud Mammeri.
- [16] Mohammed, A. and A. Abdullah. Scanning electron microscopy (SEM): A review. in Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania. 2018.
- [17] <http://mssmat.centralesupelec.fr/en>.
- [18] Chebbout, N. and S. Azizi, Caractérisation d'un minerai naturel. 2016.
- [19] <https://www.google.coml=httpswww.carlroth.com.Forange1653786808909000&source=imag>.
- [20] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Orange-G>.

Chapitre III : Résultats & Discussion

III.1 Introduction

Ce chapitre englobe les résultats expérimentaux obtenus de cette étude et leurs interprétations concernant l'élaboration des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO par la méthode verte d'une part et la méthode chimique d'autre part, ainsi que les résultats des tests photo-catalytiques.

Le but de ce travail est la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO Nps), et l'utilisation des techniques de caractérisations telles que la diffraction de rayon X (DRX), spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), spectroscopie UV-vis pour confirmer la formation de ces derniers. Dans la suite de ce travail, l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO dans la dégradation d'un colorant azoïque (orange G), sous l'irradiation a été évaluée.

III-2. Caractérisation des nanoparticules d'Oxyde de Zinc ZnO

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées chimiquement (ZnO-CH) par co-précipitation et les nanoparticules de ZnO synthétisées biologiquement (G-ZnO-C, G-ZnO-NC) à partir d'extrait de feuille de *Rosmarinus officinalis* en comparaison avec les NPs ZnO commercial (ZnO-Com) sont illustrés dans la figure III.1. L'analyse des spectres de ZnO montre la présence des pics de diffraction pointus, intenses et étroits, qui indiquent que les matériaux sont bien cristallisés. Les pics trouvés pour G-ZnO-C et G-ZnO-NC biosynthétisés correspondent respectivement à des réflexions de Bragg avec des valeurs 2θ égale à: 31.62° ; 34.39° ; 36.19° ; 47.42° ; 56.46° ; 62.73° ; 67.82° ; et 31.63° ; 34.31° ; 36.18° ; 47.45° ; 56.48° ; 62.75° ; 67.82° . Pour le ZnO-CH les valeurs 2θ sont: 31.68° ; 34.34° ; 36.18° ; 47.44° ; 56.51° ; 62.77° ; 67.88° qui correspondent au plans de réflexion visibles :100, 002, 101, 102, 110, 103, 112, respectivement. Les diffractogrammes pour les trois échantillons (G-ZnO-C, G-ZnO-NC et ZnO-CH) sont en bon accord avec les données standard du structure hexagonale ZnO wurtzite selon la fiche de référence (JCPDS n°36-1451), ce qui confirme la réussite de synthèse et de biosynthèse des nanoparticules de ZnO.

En comparant entre les spectres obtenus, nous pouvons constaté que le ZnO synthétisé chimiquement est plus pure par rapport au ZnO biosynthetisés , et le ZnO (G-Zno-C) calciné sont plus pur que le ZnO non-calciné.

La structure hexagonale de ZnO est définie comme suivant (h,k,l), {h=a, k=b, l=c}. Les paramètres de maille a, b et c peuvent être calculés à l'aide de l'expression de la distance intergranulaire en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg (Eq. 1) [1].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{(eq.1)}$$

Selon les calculs(Annexe 1), on note que les valeurs des paramètres de maille obtenus pour les nanoparticules ZnO par les deux méthodes, chimique et verte, sont très proches aux valeurs reportées par la fiche JCPDS N° 00-005-0664, a=b=3.3681°A et c=5.4972A°. La taille cristalline moyenne des nanoparticules de ZnO comprise entre 21.97 et 37.23 nm.

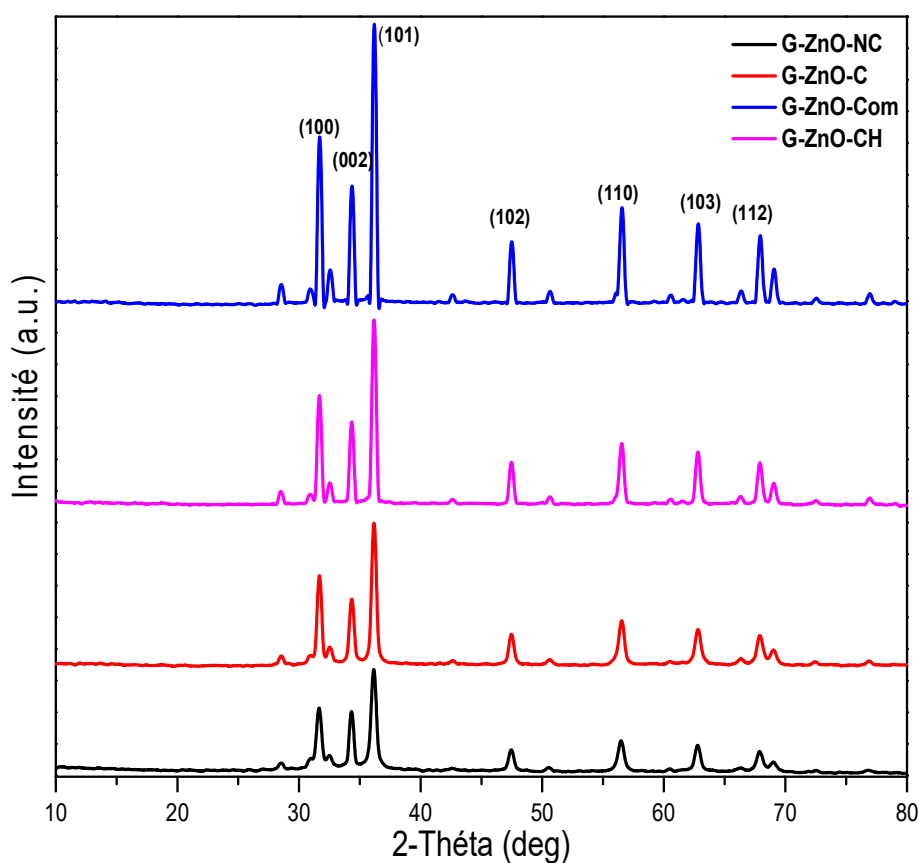


Figure III.1 : Les spectres de DRX des NPs de ZnO (Commerciale **ZnO-Com**, Chimique **ZnO-CH**, Biosynthétisé avec calcination **G-ZnO-C**, et Biosynthétisé Non calciné **G-ZnO-CN**)

III.2.2..Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR)

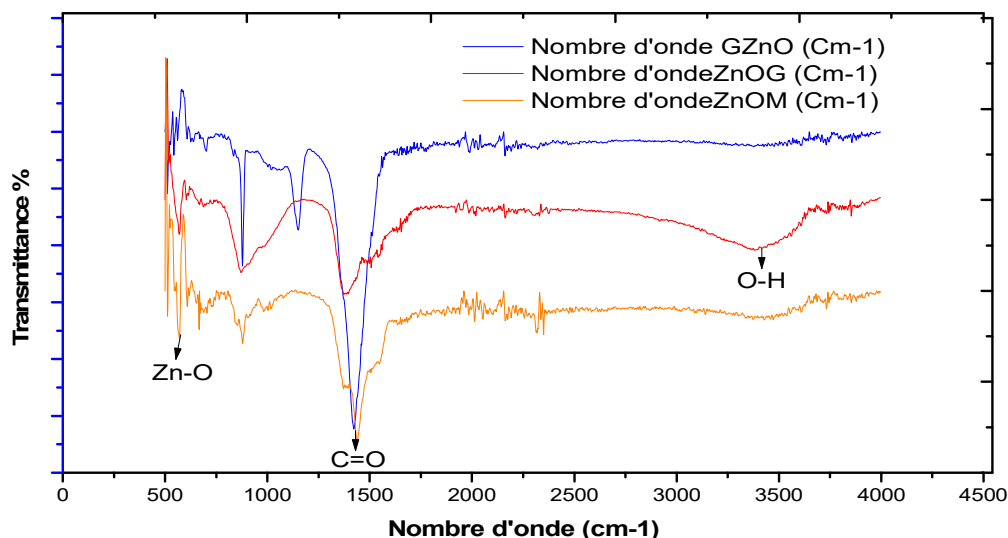
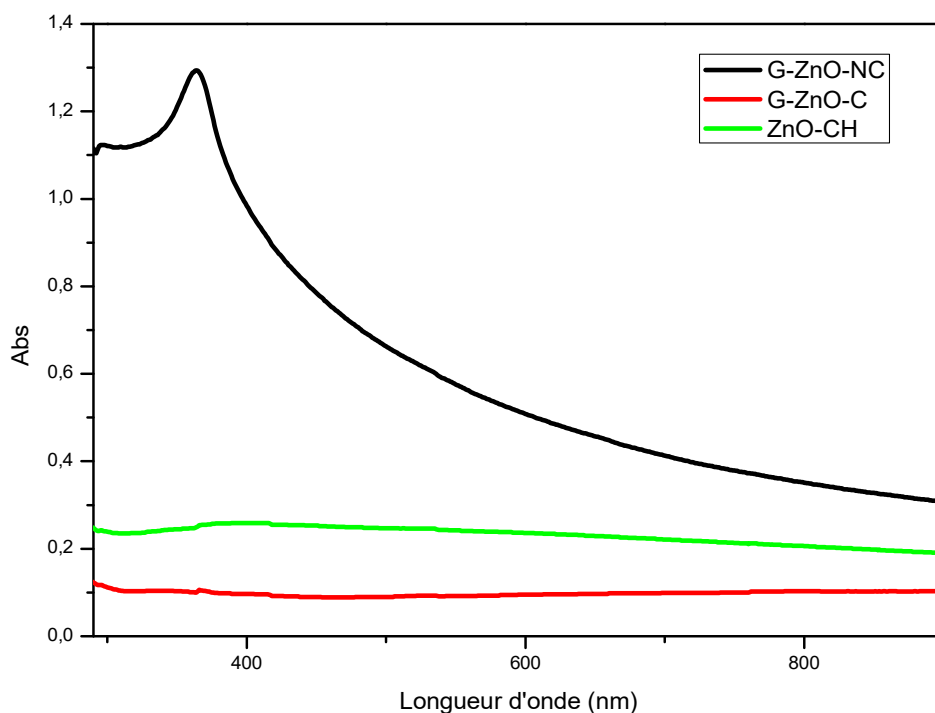


Figure III.2 : le spectre FTIR des NPs de ZnO

Cette technique d'analyse permet de donner des informations sur la nature et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface présents dans le matériau préparé. Comme on observe dans la figure III.2, la large bande est localisée à 3367.21 cm^{-1} attribuée à la liaison O-H correspondait au phénol O-H, qui explique aussi l'usage de NaOH utilisé. La bande à 2337.16 cm^{-1} est due à l'absorption du CO_2 atmosphérique sur les cations métalliques. On a enregistré également des modes de vibrations aux nombres d'onde égaux entre 1390 et 1500 cm^{-1} qui sont attribués à la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative au mode de vibration d'élongation [2]. Les spectres obtenus montrent clairement la présence des bandes de transmission de ZnO dans les trois échantillons dans la région entre 400 et 600 cm^{-1} , ce qui confirme la présence de bandes de vibration d'étirement d'oxyde métallique (M-O) qui peuvent être attribuées à la liaison Zn-O présente dans les nanomatériaux ZnO préparés.

III.2.3 Caractérisation par Ultraviolet-visible (UV-vis)



La figure III.3 : les spectres d'absorbance de la lumière UV-vis des nanoparticules de ZnO.

La figure III.3 montre les spectres d'absorption optique UV des trois échantillons dans UV-visible, des nanoparticules d'oxyde de zinc qui ont été analysés à température ambiante dans la gamme 300-700 nm. Les pics d'absorption pour ZnO-CH, G-ZnO-C et G-ZnO-NC étaient respectivement de 367 et 366 nm. L'intensité de spectre de ZnO-NC est légèrement plus élevée que dans le cas de ZnO-C et ZnO-CH dans la gamme 300-700 nm. Cela pourrait être dû à la plus petite taille des cristallites de ZnO-NC.

L'échantillon G-ZnO-NC présente un pic d'absorption très large à 366 nm. Cela est dû au transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction[3].

L'énergie de la bande interdite correspond à la limite d'absorption.

III.3 Composition chimique de l'extrait du *Rosmarinus Officinalis*

Le test de dépistage photochimique a été réalisé en utilisant l'extrait aqueux de feuilles de Romarin. Comme le montre le tableau suivant (Tableau III.1), les phénols et les flavonoïdes sont les principaux constituants chimiques présents dans l'extrait de feuilles de *Rosmarinus officinalis*.

Les composés phénoliques jouent un rôle très important dans la stabilité oxydative et l'activité antioxydant des extraits. Ces composés caractérisés par ses effets bénéfiques pour la santé humaine. [4]

Tableau III.1 : Analyse chimique de l'extrait du Rosmarinus Officinalis.

Métabolite secondaire	Résultats
Flavonoïdes	+
Saponines	-
Tanins	+
Phénol	+

III-4 Évaluation de l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO-CH

Dans cette partie, nous avons effectué des tests de dégradation du colorant organique (Orange G) par la procédé de photocatalyse sous l'effet de la lumière blanche LED et en présence de la nanoparticule de ZnO comme un catalyseur.

III.4.1 Analyse UV-vis de polluant Orange G

Avant d'effectuer l'étude de dégradation de colorant « Orange G », nous avons fait l'analyse spectrale de ce composé par la spectrophotométrie UV-visible.

Cette analyse à été faite a pH libre (pH=6) et en milieu dilué. Le spectre d'OG est illustré sur la figure III.4. Elle montre l'existence de 2 bandes caractéristiques d'intensité variable, dont une bande intense est située à 477 nm relative à la liaison azoïque et l'autre secondaire est située successivement à 331 nm caractérisant le cycle naphthalène.

La dégradation photo-catalytique d'Orange G sous irradiation LED (lumière blanche) a été appliquée pour évaluer l'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO synthétisé chimiquement. Les tests-photo-catalytiques ont été réalisés dans différentes conditions expérimentales, pour déterminer les conditions optimales de cette dégradation.

Le taux de dégradation est donné par l'équation suivante :

$$D(\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) * 100 \text{ (eq 2)}$$

Où : **D** est le taux de dégradation.

A₀ : l'absorbance initiale.

A_t : l'absorbance à un temps spécifique (t).

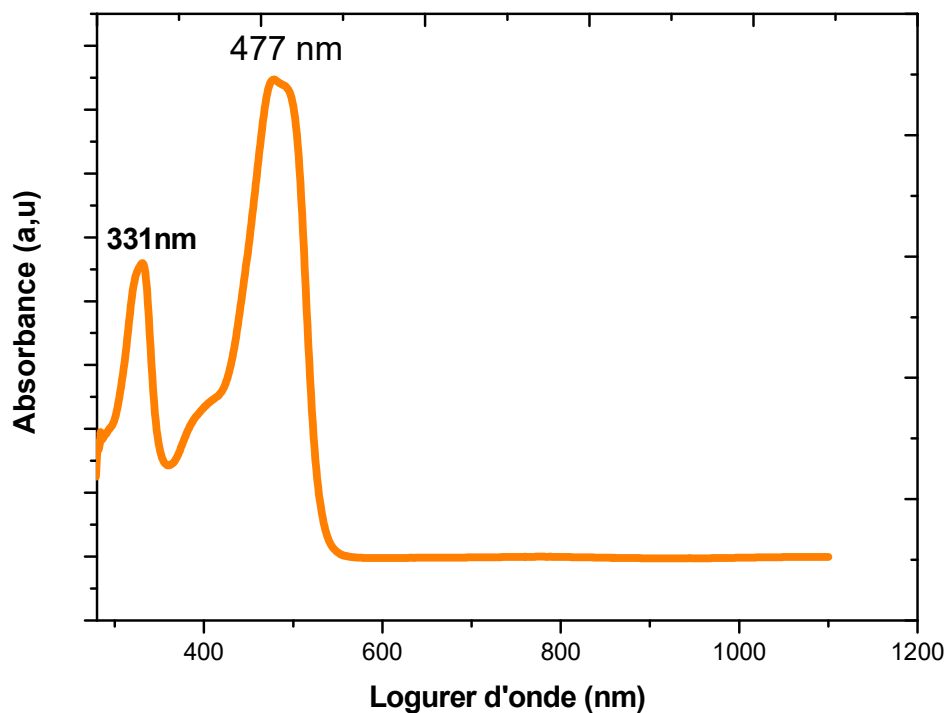


Figure III.4 : Spectre d'absorption du colorant Orange G.

III.4.2 La courbe d'étalonnage

L'étude cinétique de l'adsorption de l'Orange G sur les nanoparticules de zinc nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage, qui nous aide à calculer les concentrations souhaitées. Pour tracer la courbe d'étalonnage d'orange G, une série de solutions de différentes concentrations a été préparé dans le domaine de concentration 1-20 mg/L.les résultats illustrent dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Les valeurs d'étalonnages d'Orange G.

C(mg/l)	Absorbance
1	0,017
2	0,03
3	0,05
4	0,069
5	0,071
10	0,159
20	0,33

Dans la figure III.5, la courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance en fonction de concentration de colorant orange G. Nous remarquons que sur l'intervalle des concentrations étudiés, une bonne linéarité entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevée $R^2 = 0,998$ pour l'OG, ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

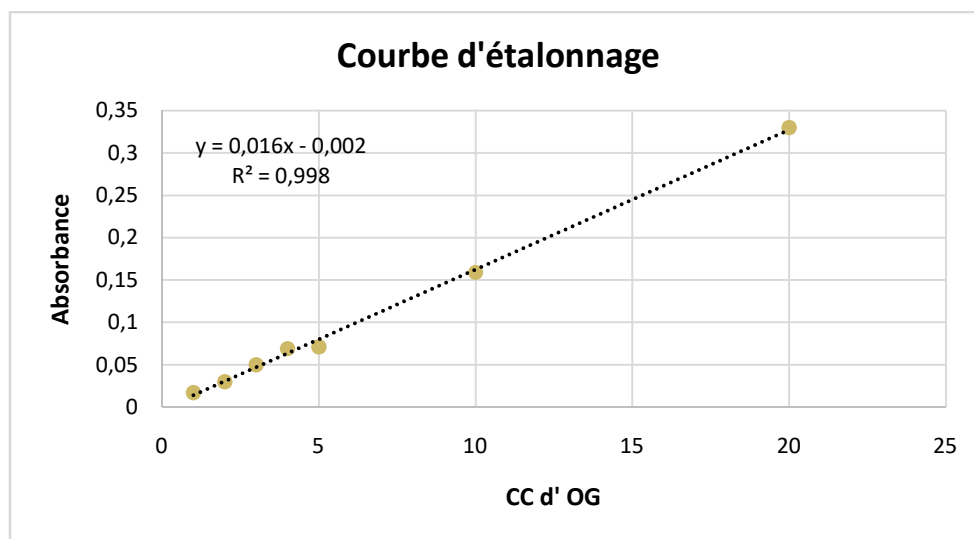


Figure III.5 : courbe d'étalonnage de colorant orange G.

III.4.3 Tests Préliminaires

III.4.3.1 Photolyse et adsorption

La figure III.6 représente la cinétique de photo-dégradation d'OG par photolyse et par adsorption pendant 3 heures à pH naturel et à température ambiante.

D'après cette figure, nous remarquons que l'adsorption a enregistré de meilleurs résultats avec un taux de dégradation de 27% pour OG. Cette valeur permet de conclure que ce colorant s'adsorbe pratiquement sur les particules du photo-catalyseur en absence de la lumière. Ce qui confirme que la présence d'un catalyseur influence à la réaction de photo-dégradation de l'orange G. Par contre, nous constatons que le taux de dégradation d'OG par photolyse ne dépasse pas 1% après 3 h d'irradiation, la cinétique de photolyse du colorant est très lente. D'autre part, nous constatons que le test de photolyse n'est pas suffisant pour la décomposition de la molécule d'orange G. D'après ces constatations on peut dire qu'il n'y pas de dégradation significative de colorant OG par photolyse. Cela est dû au fait que l'OG résiste bien aux irradiations de la lampe visible. De ce fait, il est nécessaire d'introduire un catalyseur adéquat dans le procédé, afin d'augmenter sa vitesse de dégradation.

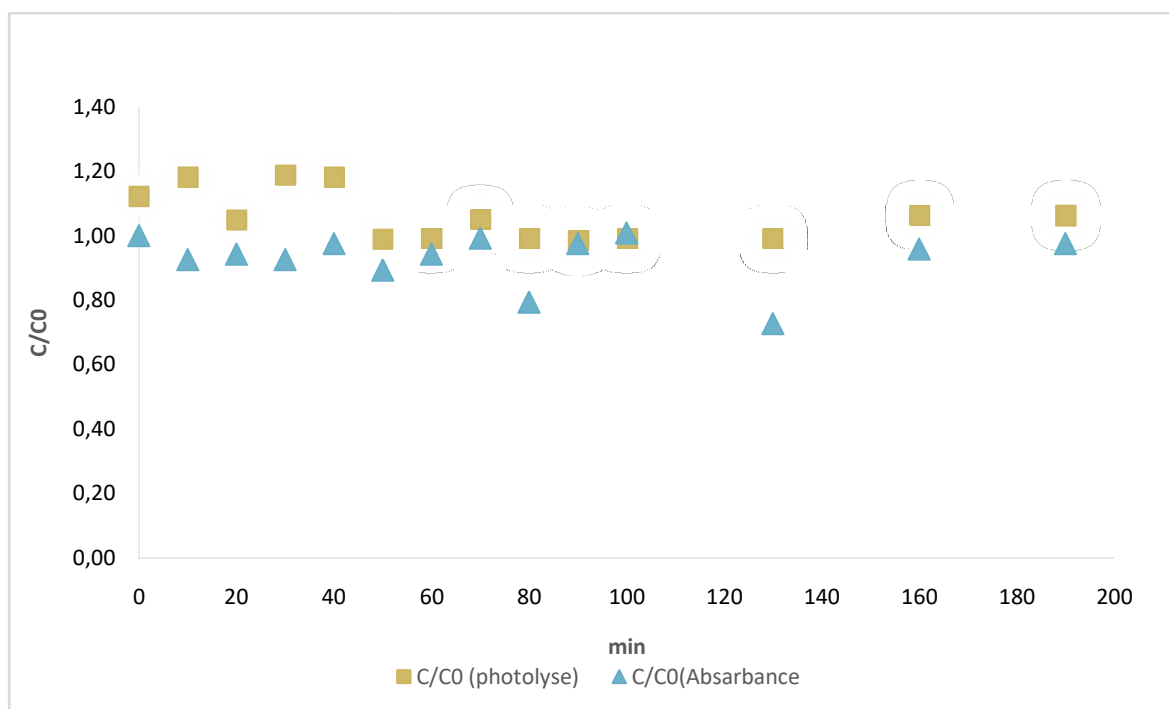


Figure III.6 : la cinétique de dégradation de colorant Orange G par Photolyse et par Adsorption.

III.4.4 Paramètre de la photodégradation de l'orange G par le ZnO

III.4.4.1 Effet du pH

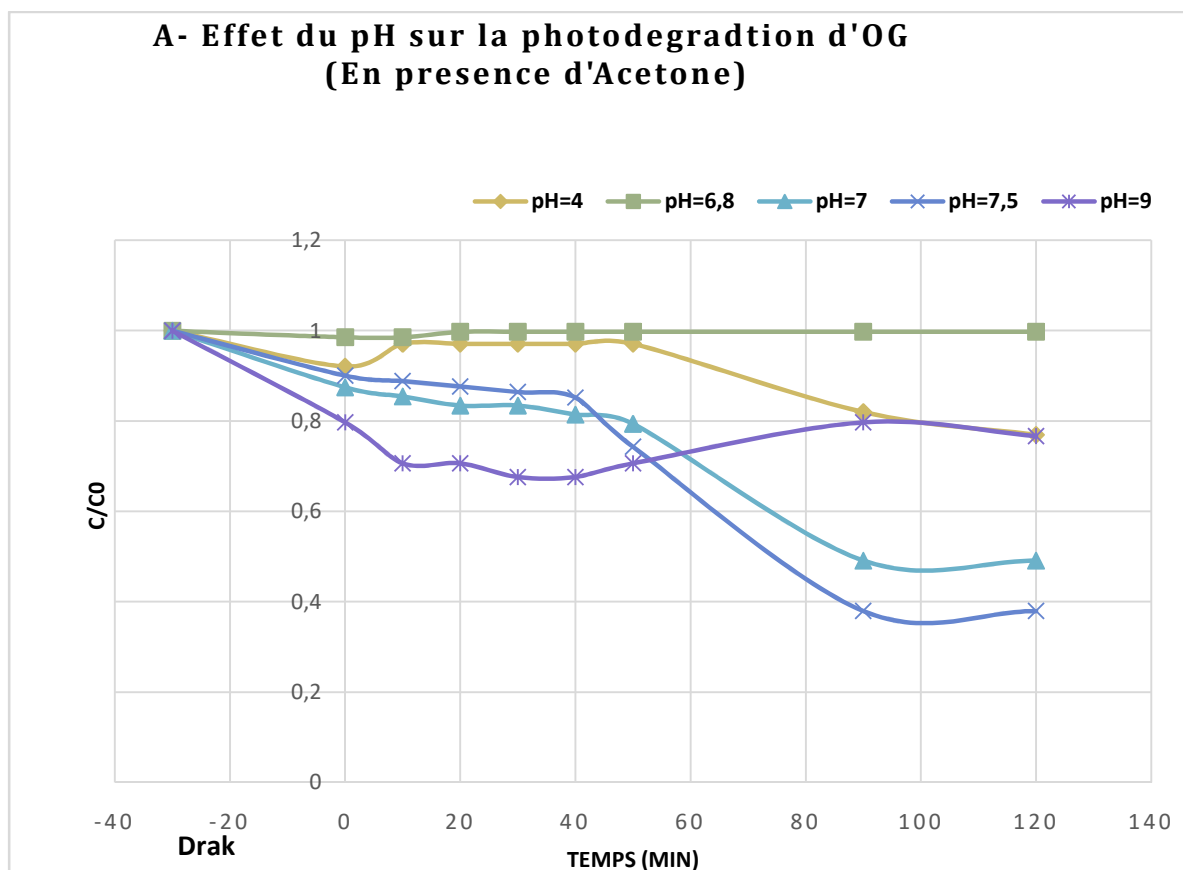
L'effet du pH initial de la phase aqueuse sur la dégradation des OG a été étudié dans la plage de pH 4 à 9 sous l'effet d'irradiation LED, avec une concentration de colorant fixé à 5 ppm et une quantité de catalyseur de 50mg/l en présence et en absence d'acétone. Le pH de la phase aqueuse a été ajusté en utilisant HCl 0,1 N et NaOH.

Les solutions ont été irradiées au rayonnement visible (durant de 220min). Les résultats sont présentés dans la figure III.7. On observe que l'influence directe du pH initial sur la dégradation des OG est évidente, et une meilleure efficacité de dégradation est atteinte à pH 7.5. L'efficacité de la dégradation de l'OG a augmenté de manière significative lorsque le pH initial a été augmenté de 4,0 à 7,5 en présence de l'acétone.

Cependant, l'efficacité de la dégradation de l'OG a ralenti lors de l'augmentation supplémentaire du pH initial de 7,5 à 9 (milieu plus basique). La raison que peut expliquer la faible dégradation des molécules de colorant dans la plage de pH acide, ce que plus d'ions H^+ sont formés à la surface du catalyseur, on peut avoir d'empêchement la photoexcitation des particules semi-conductrices ,et réduisant ainsi la génération de radicaux libre . De plus, le

piégeage de $\bullet\text{OH}$ par la formation excessive de H^+ est encore une autre raison de l'observation ci-dessus [5]. A pH 7.5, une meilleure dégradation de 63% a été observée après 3h d'irradiation.

Les résultats de photodégradation de OG en présence de l'acétone et en absence de l'acétone montrent que la présence de l'acétone favorise l'activité photocatalytique et donne une très bonne dégradation de l'orange G (figure III.7).



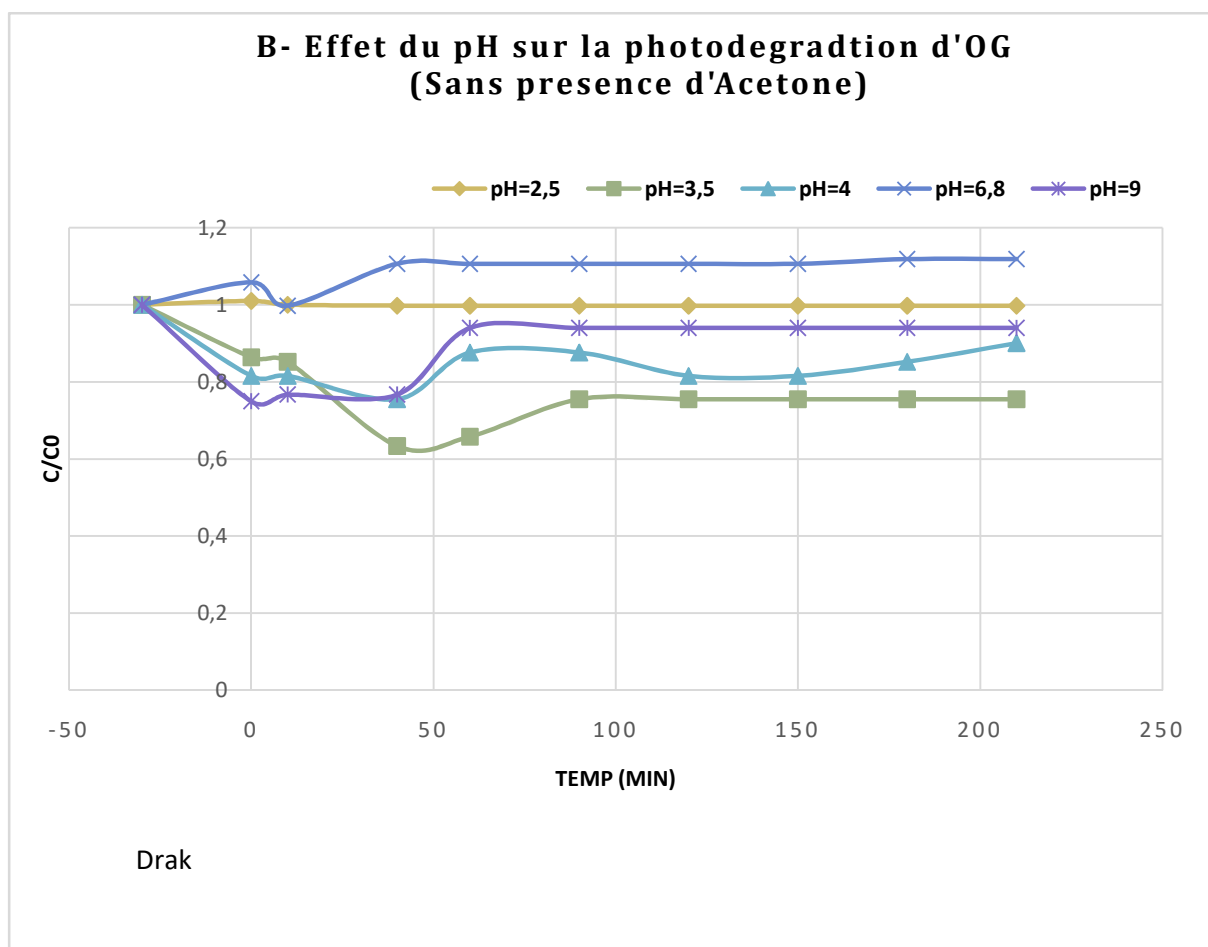


Figure III.7 : Effet du pH sur la photo-dégradation d'OG(A- En présence et B- en absence de l'acétone).

III.4.4.2 Influence de l'acétone

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ dans la dégradation du colorant, nous avons réalisé des tests photo-catalytiques en présence d'acétone, ce dernier considéré comme une source génératrice de ces radicaux. L'influence de la concentration d'acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ sur l'activité photocatalytique du ZnO pour la photo-dégradation de l'Orange G est étudiée en faisant varier le rapport $R = [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] / [\text{OG}]_0$, avec $[\text{OG}]_0 = 5\text{mg/l}$ et $[\text{ZnO-CH}] = 0.05\text{g/l}$. La figure III8 illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du colorant en présence de différentes quantités d'acétone. L'addition de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse initiale de dégradation du colorant, qui atteint un maximum, pour diminuer lorsque la quantité de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ augmente. Une quantité de 25 ml d'acétone nous permet de donner une meilleure dégradation d'OG (La figure III8).

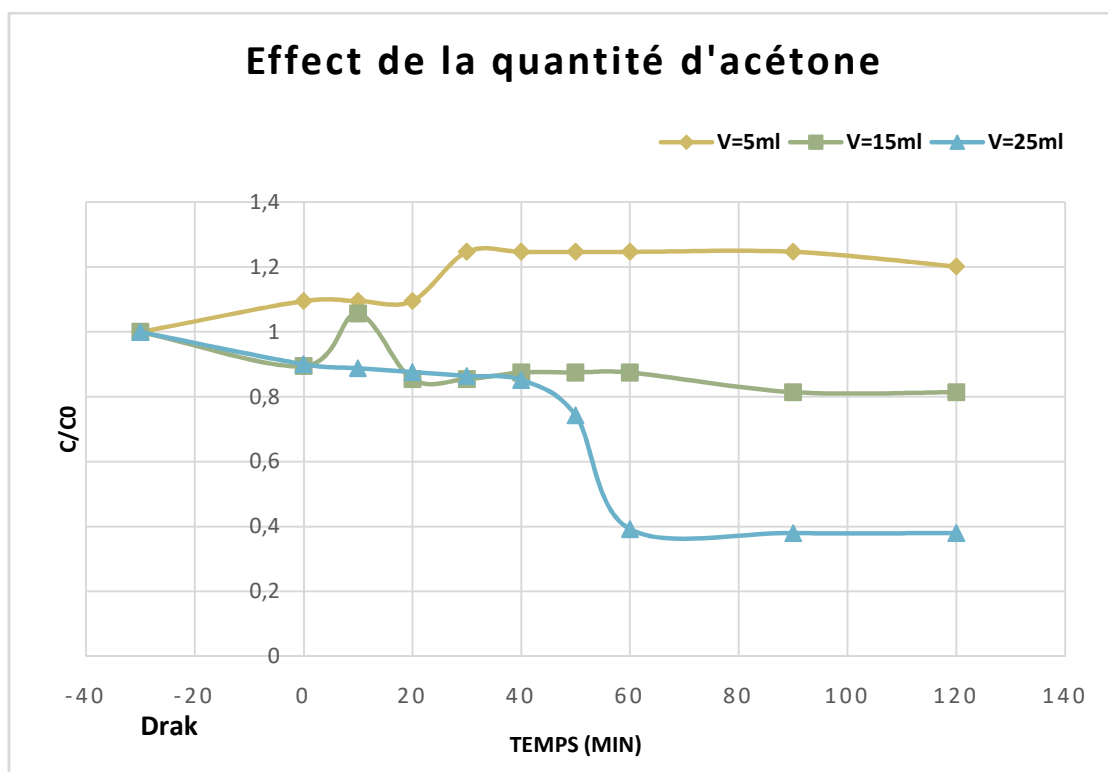


Figure III.8 : Effet de l'ajoute de l'acétone $(CH_3)_2CO$

III.4.4.3 Effet de la quantité du catalyseur

Le dosage de catalyseur est l'un des paramètres critiques affectant les études de photo-dégradation. Nous avons réalisé des expériences de photodégradation avec différentes quantités de ZnO-CH pour traiter une concentration de colorant de 5 ppm sous irradiation visible, afin d'évaluer l'efficacité de la photo-dégradation en fonction de la quantité de catalyseur. L'effet de la quantité de catalyseur (ZnO) utilisé sur la photo-dégradation de l'OG est présenté sur la figure III.9. L'efficacité de la dégradation a été augmentée avec l'augmentation du dosage de catalyseur jusqu'à 50mg/L, au-delà de cette quantité de catalyseur nous constatons une diminution dans l'effet de dégradation.

La diminution de l'efficacité de la dégradation à des concentrations supérieures au-delà de 50 mg/L du catalyseur peut être due à la réduction du volume photo actif, qui entraîne ainsi une plus faible pénétration de la lumière visible [6][7]. A partir de ces résultats on peut conclure que la valeur optimale de masse de catalyseur est de 50 mg/l dans le procédé de photodégradation.

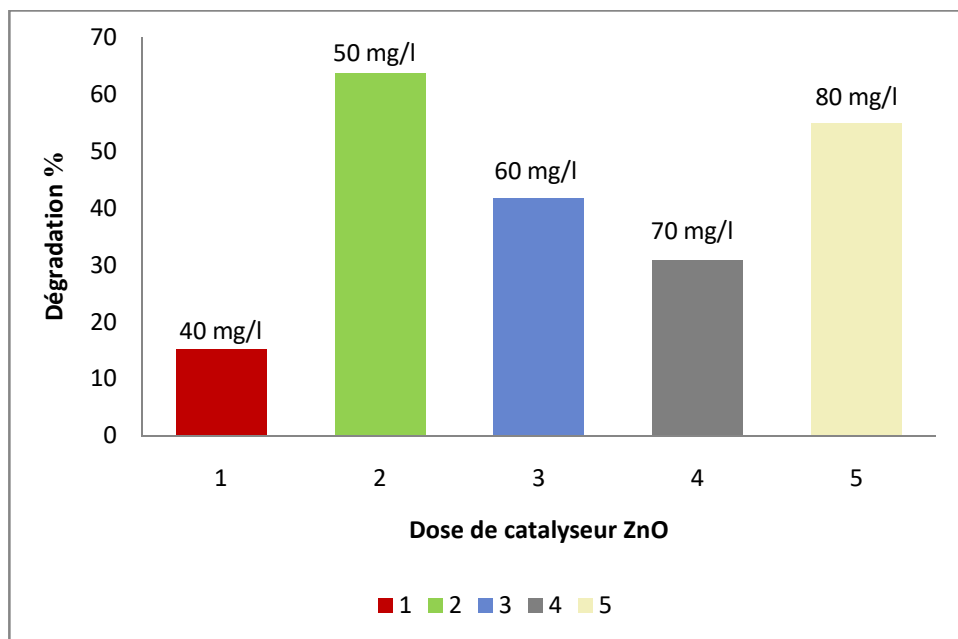
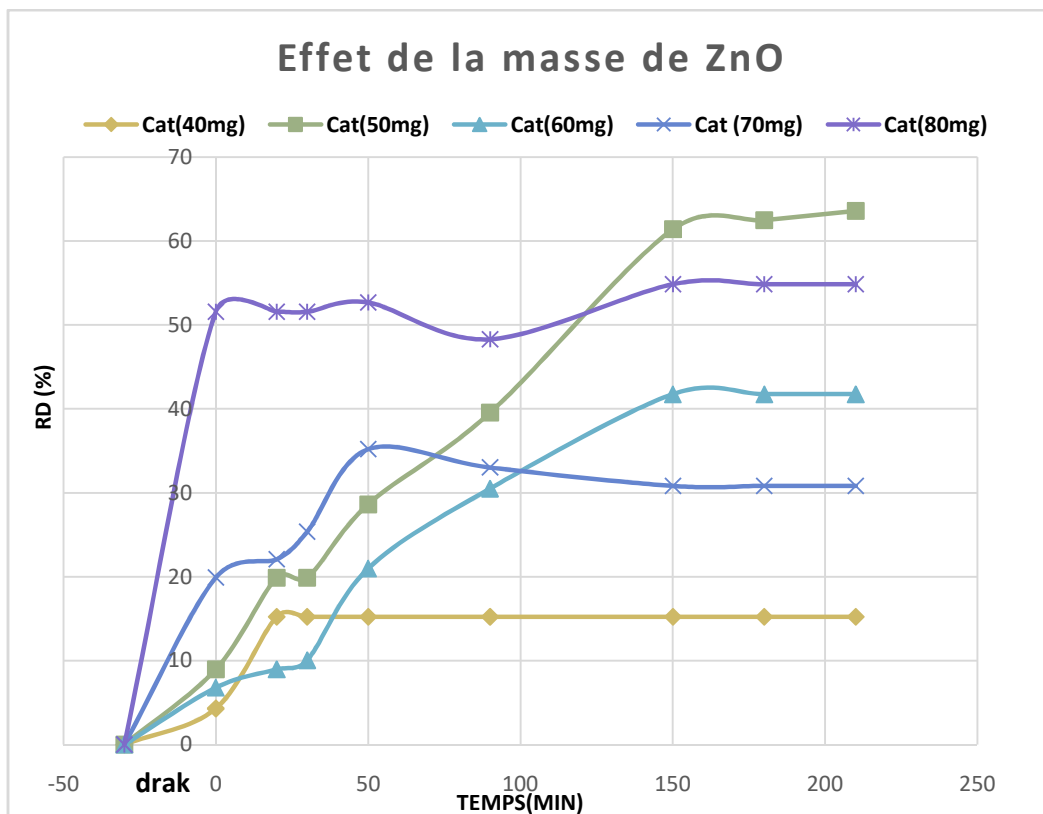


Figure III.9 : Effet de la dose catalyseur ZnO.

III.4.4.4 Influence de concentration initiale

Pour examiner l'effet de concentration de l'OG sur l'efficacité de procédé photodegradation, nous avons testé les concentrations initiales de 5, 10, 20, et 30 mg/l.

La figure III.10 montre la dégradation photocatalytique de l'OG à différentes concentrations initiales (5, 10, 20 et 30 ppm) par une masse de catalyseur «ZnO-CH » de 50mg/L en suspension et en fonction du temps d'irradiation visible à pH 7.5.

La dégradation photocatalytique s'est avérée être inversement affectée par une augmentation de la concentration d'OG. Cela pourrait être dû au fait que l'augmentation de la concentration initiale d'OG, permet d'augmenter le nombre de molécules d'OG adsorbées à la surface de ZnO, mais le nombre de radicaux $\cdot\text{OH}$ formés à la surface de ZnO restent constante. Par conséquent, la photo-dégradation du colorant diminue. D'autre part, les photons sont interrompus avant d'atteindre la surface du photo-catalyseur si on augmente la concentration d'OG, ce qui fait réduire l'absorption des photons par le photo-catalyseur, est freiné la dégradation photo-catalytique[8]. En effet, une bonne dégradation remarquable pour une concentration en colorant de 5 mg/l, la photo-dégradation est commencée à 50 minutes et donne un rendement de 62.07 %. Cependant avec les autres concentrations de 10 mg/l et 20mg/l et 30mg/l, nous remarquons une faible dégradation d'OG presque nul.

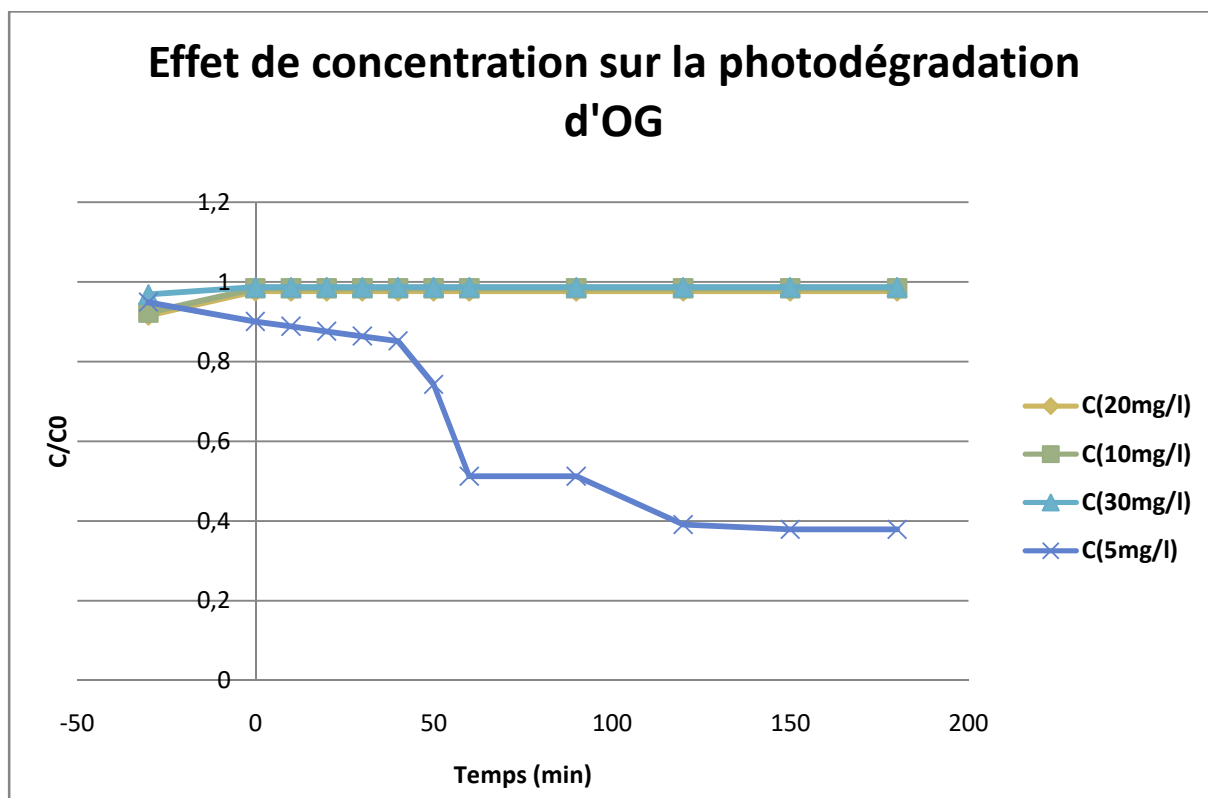


Figure III.10 : La dégradation photocatalytique de l'OG à différentes concentrations.

III-5 Conclusion

L'objet de cette étude consiste à synthétiser des matériaux nanoparticulaires en suivant deux différents procédés de synthèse : la méthode chimique telle que la co-précipitation et la biosynthèse verte. La première, consiste à utiliser des produits chimiques purs, tandis que la deuxième méthode consiste à utiliser des produits naturels. La caractérisation des matériaux synthétisés s'effectue par différentes techniques et méthodes, cette étape est importante pour la valorisation des matériaux élaborés, afin de les appliquer dans le procédé photocatalytique.

Les nanoparticules de ZnO ont été préparées avec succès par deux voies de synthèse différente. Les propriétés principales des différents nanomatériaux ont été bien étudiées par : diffraction des rayonnements X (DRX), FTIR et UV-visible.

Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer les conditions optimales de dégradation pour une concentration de 5 mg/l de colorant azoïque Orange G :

- Milieu peu basique de pH = 7,5
- Une dose de 50 mg catalyseur (Zn-O-CH)
- Un volume d'acétone de 25 ml.
- Une irradiation LED (visible) à faible énergie (2.5wat).

Références

- [1] Chandrasekhar M, Sunitha DV, Dhananjaya N, Nagabhushana H, Sharma SC, Nagabhushana BM, Shivakumara C, Chakradhar RPS (2012) Structural and phase dependent thermo and photoluminescent properties of Dy (OH) 3 and Dy 2 O 3 nanorods Mater. Resear. Bullet. 47:2085–2094
- [2] Jun SJ, Kim SY, Han JH (1998) Synthesis of stoichiometric hydroxyapatite powder by CO₃²⁻ substitution during precipitation. J Korean Ceram Soc 35(3):209–218
- [3] Wang C, Shen E, Wang E, Gao L, Kang Z, Tian C, Lan Y, Zhang C (2005) Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature. Mater Lett 59:2867–2871
- [4] Pérez.M. B., Calderón.N. L. et Croci.C. A. 2007. Radiation–induced enhancement of antioxidant activity in extracts of Rosmary (*Rosmarinus officinalis* L). Food chemistry., 104 : 585-592.
- [5]G. Thennarasu & S. Kavithaa & A. Sivasamy Photocatalytic degradation of Orange G dye under solar light using nanocrystalline semiconductor metal oxide Environ Sci Pollut Res (2012) 19:2755–2765
- [6]Wong CC, Chu W (2003) The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. Chemosphere 50:981–987
- [7]Lea J, Adesina AA (1998) The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulfate in aerated aqueous TiO₂ suspension. J Photochem Photobiol A Chem 118:111–122
- [8]Yang Y, Wu Q, Guo Y, Hu C, Wang E (2005) Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate–anatase composite under visible-light irradiation. J Mol Catal A Chem 225:203–212

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules ZnO ont été réalisées par voie chimique *ZnO-CH* et par voie biologique *G-ZnO* (synthèse verte). Les nanoparticules synthétisées ont été appliquées dans la photodégradation d'un polluant organique, l'Orange G. L'objectif principal étant de mettre en marche un protocole simple et efficace pour le traitement d'un colorant azoïque en milieu aqueux.

L'analyse morphologique des nanoparticules de ZnO effectué par diffraction des Rayons X a montré que les spectres des nanoparticules formées ZnO par coprécipitation chimique ou par la méthode verte, contient des plans réticulaires spécifiques qui caractérisés la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Ceux-ci confirme la réussite de synthèse de nanoparticules ZnO avec une taille moyenne comprise entre 23.91-37.21 nm. De plus, l'analyse par FTIR a montré l'existence de liaisons chimiques caractérisant la nanostructure de ZnO.

La photocatalyse est considérée comme une technique de traitement très intéressante dans la dépollution de l'eau contaminée par des polluants organiques tels que les colorants. Dans le but d'améliorer cette technique de traitement nous avons testé l'utilisation des rayonnements visible (LED) comme source d'irradiation dans la dégradation de l'Orange G, en présence de nanoparticules ZnO comme catalyseur. L'étude photocatalytique montre que 63% de l'orange G a été dégradé en milieux aqueux sous l'irradiation visible LED, en présence des nanoparticules de ZnO. Ainsi, nous avons optimisé les conditions de processus photocatalytique, qui sont : le pH= 7.5, la concentration de ZnO de 50 mg/l et le volume d'acétone 25ml.

Le mérite de ce travail réside dans le fait d'avoir réalisé nos objectifs qui étaient : la synthèse chimique et la biosynthèse verte des nanoparticules de ZnO, ainsi que l'évaluation photocatalytique des NPs ZnO synthétisées dans le traitement d'un polluant organique en phase liquide.

ANNEXE

Annexe 1

Calcul de la taille des cristallites

Le calcul de la taille des cristallites est effectué en utilisant la formule de Debye-Scherrer [31].

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

Où :

k: constante qui dépend de la forme des cristallites en prendre (0.9) sphérique.

λ : la longueur d'onde des RX ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

β : FWAM (in radions) du pic choisi.

θ : la position de pics choisi.

Tableau III.2 : Tailles des cristallites de ZnO-C calculés.

	2 θ (deg)	θ (deg)	cos (θ)	FWHM (deg)	FWHM (rad)	Crystallite size
1	31.626	15.813	0.9621	0.239	0.004171336	345.7603288
2	34.391	17.1955	0.9553	0.297	0.005183627	280.2186456
3	36.198	18.099	0.9505	0.296	0.005166174	282.5822189
4	47.42	23.71	0.9155	0.32	0.005585053	271.3844149
5	56.464	28.232	0.8810	0.355	0.006195918	254.2078636
6	62.731	31.3655	0.8538	0.35	0.006108652	266.0535238
7	67.82	33.91	0.8299	0.45	0.007853981	212.8898421
Taille moyenne des cristallites						273.2995482

Tableau III.3 : Tailles des cristallites de ZnO-NC calculés.

	2 θ (deg)	θ (deg)	Cos(θ)	FWHM (deg)	FWHM (rad)	Crystallite size (Ang)
1	31.634	15.817	0.96213	0.373	0.006510078	221.5392097
2	34.317	17.1585	0.95549	0.249	0.004345869	334.1702423
3	36.186	18.093	0.95055	0.348	0.006073745	240.3471795
4	47.45	23.725	0.91548	0.38	0.006632251	228.5392174
5	56.48	28.24	0.88097	0.45	0.007853981	200.5485771
6	62.75	31.375	0.85377	0.38	0.006632251	245.0578994
7	67.82	33.91	0.82991	0.46	0.008028514	208.2592903
Taille des cristallites						239.7802308

Tableau III.4: Tailles des cristallites de ZnO-CH calculés.

	2θ (deg)	θ (deg)	Cos(θ)	FWHM(deg)	FWHM (rad)	Crystallite size (Ang)
1	31.686	15.843	0.96201	0.231	0.00403171	357.7681526
2	34.347	17.1735	0.95541	0.210	0.003665191	396.2635781
3	36.181	18.0905	0.95056	0.238	0.004153883	351.4283196
4	47.445	23.7225	0.91550	0.256	0.004468042	339.230549
5	56.514	28.257	0.88083	0.250	0.004363323	361.0447961
6	62.776	31.388	0.85365	0.247	0.004310963	377.051637
7	67.883	33.9415	0.82960	0.227	0.003961897	422.180944
Taille des cristallites						372.1382823

1. Exemple de calcul de paramètre de maille pour le G-ZnO-C

- En prend le plan (100): on fait une application numérique à l'équation 2

$$\frac{1}{2.8268^2} = \frac{4(1+0+0)}{3a^2} + \frac{0}{c^2}$$

$$\frac{1}{2.8268^2} = \frac{4}{3a^2}$$

$$a^2 = \frac{4(2.8268^2)}{3}$$

$$a = \sqrt{\frac{4(2.8268^2)}{3}} = 3.2641 \text{ \AA}$$

- En prend le plan (002) correspond au deuxième pic, on fait application numérique à l'équation 2 :

$$\frac{1}{2.6056^2} = \frac{4(0+0+0)}{3a^2} + \frac{2^2}{c^2}$$

$$c = \sqrt{4(2.6056^2)} = 5.2112 \text{ \AA}$$

2. Exemple de calcul de paramètre de maille pour le G-ZnO-NC

- En prend le plan (100): on fait une application numérique à l'équation 2

$$\frac{1}{2.8261^2} = \frac{4(1+0+0)}{3a^2} + \frac{0}{c^2}$$

$$a^2 = \frac{4(2.8261^2)}{3}$$

$$a = \sqrt{\frac{4(2.8261^2)}{3}} = 3.2632 \text{ \AA}$$

- En prend le plan (002) correspond au deuxième pic, on fait application numérique à l'équation 2

$$\frac{1}{2.6110^2} = \frac{4(0+0+0)}{3a^2} + \frac{2^2}{c^2}$$

$$c = \sqrt{4(2.6110^2)} = 5.222 \text{ \AA}$$

3. Exemple de calcul de paramètre de maille pour le ZnO-CH

- En prend le plan (100): on fait une application numérique à l'équation 2

$$\frac{1}{2.8216^2} = \frac{4(1+0+0)}{3a^2} + \frac{0}{c^2}$$

$$a = \sqrt{\frac{4(2.8216^2)}{3}} = 3.2581 \text{ \AA}$$

- En prend le plan (002) correspond au deuxième pic, on fait application numérique à l'équation 2 :

$$\frac{1}{2.6088^2} = \frac{4(0+0+0)}{3a^2} + \frac{2^2}{c^2}$$

$$c = \sqrt{4(2.6088^2)} = 5.217 \text{ \AA}$$

L'énergie de gap estimée par la relation de TAUC :

$$Eg = \frac{hc}{\lambda}$$

Où Eg est l'énergie de la bande interdite (eV), h est la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J s)

c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s) et λ est la longueur d'onde (nm).

ملخص

تستخدم الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك على نطاق واسع في العديد من المجالات الصناعية مثل عوامل التنظيف الذاتي ، ومرشحات الأشعة فوق البنفسجية، ومزيلات الملوثات ، ومضادات الأكسدة ، والمحفزات ، وما إلى ذلك، وذلك بفضل خصائصها الخاصة

تم تكريس هذا العمل لتخليق الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك بالمواد الكيميائية ، ولا سيما الترسيب المشترك وبالوسائل الخضراء باستخدام مستخلص أوراق نبات إكليل الجبل كمحسن بيولوجي. ثم طبقتها في التحلل الضوئي لصبغة الأزو في وجود الأسيتون.

تم تصنيع المواد النانوية المدروسة جيدًا وتتميز بمطيف الأشعة تحت الحمراء تحويل فورييه والأشعة فوق البنفسجية المرئية وحيود الأشعة السينية. تُظهر الكفاءة التحفيزية الضوئية للمادة النانوية الناتجة فيما يتعلق بالتحلل الضوئي تراجع قدره 63٪ من صبغة برتقال ج بمقدار 5 مجم / لتر، لمدة مثالية تبلغ 180 دقيقة تحت إشعاع مصباح منخفض الطاقة ، مع جرعة محفز 50 مجم وحجم الأسيتون 25 مل

كلمات المفتاح: التوليف الأخضر، الترسيب المشترك، التحفيز الضوئي، البرتقالج، إكليل الجبل، أكسيد الزنك.

RÉSUMÉ

Les nanoparticules de ZnO sont largement utilisées dans nombreux domaines industriels comme des autonettoyants, des filtres d'UV, des dépolluants, des antioxydants, et des catalyseurs...etc, grâce à leurs propriétés particulières.

Ce travail est consacré à la synthèse des nanoparticules de ZnO par voie chimique notamment la coprécipitation et par voie verte en utilisant l'extrait des feuilles de Rosmarinus Officinalis comme bioréducteur. Ensuite, nous avons appliqué ces derniers dans la photodégradation d'un colorant azoïque en présence de l'acétone.

Les nanomatériaux étudiés sont bien synthétisés et caractérisés par la spectroscopie de FTIR, la DRX et l'UV- visible. L'efficacité photocatalytique du nanomatériau élaboré vis-à-vis de la photodégradation d'orange G montre une dégradation maximale de 63 % de colorant de 5 mg/L, pour une durée optimale de 180 minutes sous l'irradiation d'une lampe LED, avec une dose de catalyseur de 50 mg/L et un volume d'acétone de 25 ml.

Mots clés : synthèse verte, co-précipitation, photocatalyse, orange G, Rosmarinus Officinalis, ZnO.

ABSTRACT

ZnO nanoparticles are extensively used in various fields as such as gas sensors, biosensors, ceramics, optical devices, solar cells, and drug delivery, UV filters, antioxidants, and as catalysts...etc, due to their particular properties.

In this work, ZnO nanostructures were synthesized using two different methods, simple chemical method and a facile green synthesis approach with the leaf extract used as a reducing. The as-prepared ZnO nanostructures were characterized using different spectroscopy and microscopy instruments (FTIR spectroscopy, XRD and UV). The photocatalytic efficiency of The ZnO nanostructures was studied under visible photoirradiation to removal an organic dye pollutant. the optimal conditions for photocatalytic process were: in a basic medium, for an optimal time of 180 min, to initial concentration 5 mg/L of dye solution , and a dose of catalyst and volume of acetone of 50 mg/L and 25 ml respectively.

Key words: green synthesis, co-precipitation, photocatalysis, Rosmarinus Officinalis, orange G, ZnO.