

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 :*

**Melle DJERAD Chaimaa**

*Pour obtenir le diplôme de*

***Master II***

**Filière : Chimie**

**Spécialité: CHIMIE DES MATERIAUX**

**Sujet :**

***Synthèse verte d'un oxyde dopé par Ag. Application à la photocatalyse.***

**Soutenu le: 24/06/2024**

**Devant le jury:**

<b>Pr DEBDAB Mansour</b>	<b>Président(Professeur)</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr DAHO Bouabdellah</b>	<b>Examineur(MCB)</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>
<b>Dr SOUALMI Saida</b>	<b>Encadrante(MCA)</b>	<b>UNIV .Tiaret</b>

**Année Universitaire : 2023/2024**

# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a aidé et m'a donnée la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*J'adresse tout d'abord nos vifs remerciements à mon encadrante Mme SOUALMI Saida ; maitre de conférences A à l'Université de Ibn Khaldoun à Tiaret pour son encadrement scientifique, m'avoir proposé le sujet de ce mémoire, et m'avoir dirigé avec efficacité et patience.*

*Je remercie vivement Mr DEBDEB Mansour professeur à l'Université de Ibn Khaldoun à Tiaret pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*Je remercie également Mr DAHO Ben Abdellah maitre de conférences A à l'Université de Ibn Khaldoun à Tiaret d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je voudrais remercier l'équipe du laboratoire pédagogique de l'université de Ibn Khaldoun à Tiaret toute l'équipe du Laboratoire Synthèse et Catalyse et Laboratoire de génie physique notamment Khaldia.*

*Je ne peux pas oublier les personnes qui m'ont épaulé et aidé dans les moments difficiles, mes très chers parents et ma famille.*

*Je remercie également tous les professeurs de la faculté des Sciences et de la matière de Tiaret, surtout les professeurs de département de chimie,*

# *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour **Ma Mère et mon Père**. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

***A mon frère Djamel***

***A mes soeurs***

***Abdia, Nacira, Khadija et Kamar***

***A ma nièce***

***Manissa***

*A toute les promotions « **Chimie des matériaux et Chimie organique** ».*

*A tous les professeurs qui m'ont enseigné*





# *Sommaire*

# SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
<b>Introduction Générale</b> .....	1

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

### *Partie A: Théorie sur les nanoparticules de l'oxyde de zinc*

I.2.Généralité sur les nanomatériaux.....	4
I.2.2. Classification des nanomatériaux.....	4
I.3. Oxyde de zinc.....	5
I.3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc .....	6
I.3.1.1. Propriétés structurales.....	6
I.3.1.2. Propriétés optiques.....	7
I.3.1.3. Propriétés électriques.....	7
I.3.1.4. Propriétés catalytiques.....	7
I.3.2. Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc.....	8
I.3.2.1. Synthèse par voie chimique .....	8
I.3.2.1.1. Synthèse par voie sol-gel.....	8
I.3.2.1.2. Synthèse par co-précipitation.....	8
I.3.2.1.3. Synthèse par voie hydrothermale.....	8
I.3.2.2. Synthèse par voie physique.....	9
I.3.2.3. Synthèse verte de ZnO NP <sub>s</sub> à partir NPS à l'aide d'extrait végétale.....	9
I.3.4. Application de nanoparticules de ZnO.....	10

### *Partie B : Techniques de caractérisation*

I.6.Spectroscopie UV-vis .....	11
I.7.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	13
I.8. Diffraction des Rayons X (DRX).....	14

### *Partie C: Photocatalyse hétérogène*

I.9. Photocatalyse .....	16
I.9.1. Principe de la photocatalyse hétérogène .....	16
I.9.2. Application de la photocatalyse hétérogène .....	18
I.9.3. Paramètres influençant la réaction photocatalytique.....	18

II.10. Conclusion.....	18
Références bibliographiques.....	19

## ***Chapitre II : Etude expérimentale***

### ***Partie A : synthèse des nanoparticules de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par l'argent***

II.1. Introduction .....	23
II.2. Matériel et méthodes.....	23
II.2.1. Produits utilisés.....	23
II.3. Biosynthèse de l'oxyde de zinc.....	27
II.3.1. Préparation d'extrait d'écorces de melon.....	27
II.3.2. Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc .....	27
II.3.3. Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc dopé par Ag.....	27
II.4. Caractérisation des matériaux par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	27
II.4. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX).....	28
II.5. Analyse optique par UV-Visible.....	32

### ***Partie B : Etude des propriétés Photocatalytique***

II.6. Polluant organique étudié .....	35
II.6.1. Préparation des solutions de colorant .....	35
II.7. Description du montage photocatalytique.....	36
II.8. Protocole expérimental.....	38
II.9. Etude de l'activité photocatalytique.....	39
II.9.1. Effet de la masse du catalyseur.....	42
II.9.2. Effet de la concentration de BM.....	43
II.9.3. Effet du pH.....	45
I.10. Conclusion.....	46
Références bibliographiques.....	47
<b>Conclusion générale</b> .....	48
<b>Annexes</b> .....	49



*Liste des  
Figures  
Liste des  
Tableaux  
et  
Liste des  
Symboles et  
Abréviation*

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure I. 1:</b> Classification des matériaux manufacturés .....	5
<b>Figure I.2:</b> Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn etO.....	6
<b>Figure I.3:</b> Mécanisme de formation des nanoparticules métallique dans un extrait végétal	10
<b>Figure I.4:</b> Schématisation de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses.	11
<b>Figure II.5 :</b> Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible.....	12
<b>Figure I.6 :</b> spectromètre UV visible.....	13
<b>Figure I.7 :</b> schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier.....	14
<b>Figure I.8 :</b> Spectromètre Infrarouge.....	14
<b>Figure I.9 :</b> schéma de principe de la loi de Bragg.....	15
<b>Figure I.10 :</b> Appareil de DRX.....	16
<b>Figure I.11 ::</b> Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO	18
<b>Figure II.1:</b> Organigramme de biosynthèse de nanocomposites ZnO.....	24
<b>Figure II.2:</b> Organigramme de biosynthèse de nanocomposites ZnO dopé par Ag.....	
<b>Figure II.3 :</b> Spectres FTIR d'échantillons de ZnO et Zn dopé à 2 % en poids d'Ag.....	27
<b>Figure II.4 :</b> Spectre DRX de nanocomposites ZnO calciné à 650°C.....	29
<b>Figure II.5 :</b> Spectre DRX de nanocomposites ZnO dopé par Ag calciné à 650°C.....	29
<b>Figure II.6 :</b> Diagramme affiné de la poudre de ZnO dopé 2% Ag.....	30
<b>Figure II.7 :</b> Diagramme affiné de la poudre de ZnO dopé 3% Ag.....	30
<b>Figure II.8 :</b> Déplacement des pics de diffraction des rayons X.....	31
<b>Figure II.9 :</b> Spectres UV-Visible des oxydes et les courbes de Tauc (Energie de gap)...	33
<b>Figure II.10:</b> Montage de la dégradation de BM.....	35
<b>Figure II.11 :</b> Spectre d'absorption du colorant BM.....	36
<b>Figure II.12:</b> Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	37
<b>Figure II.13 :</b> Spectre d'adsorption de ZnO, [BM]=10mg/L, $c_{\text{catalyseur}}=5\text{mg/L}$ .....	38
<b>Figure II.14 :</b> Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation de ZnO.....	38
<b>Figure II.15 :</b> Spectre d'adsorption de ZnO 2% Ag, [BM]=10mg/L, $c_{\text{catalyseur}}=5\text{mg/L}$ .....	39
<b>Figure II.16 :</b> Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation de ZnO 2% Ag..	39
<b>Figure II.17 :</b> Spectre d'adsorption de ZnO 3% Ag, [BM]=10mg/L, $c_{\text{catalyseur}}=5\text{mg/L}$ .....	40
<b>Figure II.8 :</b> Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation de ZnO 3% Ag.	40
<b>Figure II.19 :</b> Spectre d'adsorption de ZnO 2% Ag, [BM]=10mg/L, $c_{\text{ZnO2\%Ag}}=50\text{mg/L}$ ....	41



<b>Figure II.20</b> :Spectre d'adsorption de ZnO2%Ag, [BM]=10mg/L, $c_{ZnO2\%Ag}=25mg$ .....	41
<b>Figure II.21</b> :Effet de la masse du catalyseur ZnO2%Ag, [BM]=10mg/l.....	41
<b>Figure II.22</b> :Spectre d'adsorption de ZnO2%Ag, $m_{ZnO2\%Ag}=25mg$ .....	42
<b>Figure II.23</b> :Effet de la concentration du colorant BM, $m_{ZnO2\%Ag}=25mg$ .....	42
<b>Figure II.24</b> :Spectre d'adsorption de ZnO2%Ag, $m_{ZnO2\%Ag}=25mg$ pH=10.....	43
<b>Figure II.25</b> :Spectre d'adsorption de ZnO2%Ag, $m_{ZnO2\%Ag}=25mg$ pH=5.....	43
<b>Figure II.26</b> :Effet du pH ZnO2% Ag, [BM]=10mg/l $c_{catalyseur}=25mg$ .....	44

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau II.1:</b> Caractéristiques des produits utilisé.....	22
<b>Tableau II.2:</b> Quantité des réactif utilisé.....	23
<b>Tableau II.3:</b> la taille moyenne des cristallites de ZnO dopé et non dopé.....	28
<b>Tableau II.4 :</b> Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.....	34
<b>Tableau II.5 :</b> Les valeurs d'étalonnages de BM.....	36

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

FTIR : infrarouge a transformé de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

$\lambda$  : longueur d'onde.

K Br : bromure de Potassium.

UV : Ultra-violet.

Eg : Energie de bande interdite.

SC : semi-conducteur.

BM : Bleu de méthylène.

RG : Rouge de Congo.

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard



*Introduction*

*Générale*

L'extrait de plantes sert de réducteurs pour la biosynthèse des nanoparticules de ZnO. . Diverses études ont exploré ce processus en utilisant différentes matières végétales comme le Ficus benghalensis, la peau d'ananas et le Rosmarinus officinalis. La méthode de synthèse suit les principes de la chimie verte, minimisant l'utilisation de produits chimiques [1] [2] [3].

L'ajout d'Ag aux nanoparticules de ZnO a montré des propriétés améliorées, telles qu'une activité antibactérienne améliorée contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Des études de détection de gaz ont démontré que les nanoparticules de ZnO dopées à l'Ag présentent une sensibilité et une sélectivité améliorées envers les composés organiques volatils comme l'éthanol. Dans l'ensemble, la biosynthèse de nanoparticules de ZnO dopées à l'Ag est prometteuse pour diverses applications en raison de leurs propriétés uniques et de leurs fonctionnalités améliorées. Ces nanoparticules présentent une dégradation photocatalytique accrue des colorants et des agents pathogènes microbiens, le dopage à l'Ag améliorant leur réutilisation et leurs propriétés antibactériennes [4] [5] . Les nanoparticules de ZnO dopées à l'Ag présentent un potentiel important pour le traitement écologique de l'eau, offrant une solution rentable et durable pour lutter contre la résistance aux antimicrobiens et la contamination de l'environnement notamment la pollution des eaux. Des études et des recherches sur des méthodes alternatives et complémentaires sont largement envisagées afin de préserver cette précieuse matrice environnementale. Le traitement des eaux polluées est très prometteur grâce à la technologie d'oxydation photocatalytique, qui est parmi les technologies récentes.

L'objectif de ce travail est la synthèse verte de ZnO par utilisation de l'extrait d'écorces de melon dopé par Ag, 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 l'activité photocatalytique de ces nanoparticules pour la dégradation du colorant organique bleu de methylene.

Ce manuscrit est composé d'une introduction générale , de deux chapitres et une conclusion générale.

Le premier présente une étude bibliographique sur les nanoparticules de l'oxyde de zinc leurs propriétés et leurs domaines d'application ,les techniques de caractérisation et la photocatalyse hétérogène.

Le second chapitre est consacré l'étude expérimentale il comprend deux parties : la première sur la synthèse des nanoparticules de l'oxyde de zinc dopé par Ag et la deuxième sur

l'application des nanoparticules synthétisés en photocatalyse pour la dégradation du bleu de méthylène.

Enfin une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats trouvés dans ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: Shankar, M.C., Gowri., Beluri, Kavitha., M., Kalanithi. (2023). Synthesis and characterization of phytochemical fabricated Ag doped ZnO nanoparticles with *Ficus benghalensis* and their enhanced antibacterial and photocatalytic applications. *Research Journal of Chemistry and Environment*, doi: 10.25303/2703rjce034046

[2]: Rita, Meldayani., Iwantono, Iwantono., Ari, Sulisty, Rini., Yolanda, Rati. (2022). Analisa Sifat Nanopartikel ZnO DI-doping Ag Yang disintesis menggunakan method biosynthesis. *Komunikasi Fisika Indonesia*, doi: 10.31258/jkfi.19.1.7-10

[3]: Shobana, Sampath., Mayank, Bhushan., Varun, Saxena., Lalit, M., Pandey., L., Robindro, Singh. (2022). Green synthesis of Ag doped ZnO nanoparticles: study of their structural, optical, thermal and antibacterial properties. *Materials Technology*, doi: 10.1080/10667857.2022.2075307

[4]: Vikas, Goyal., Arashdeep, Singh., Jagpreet, Singh., Tarandip, Singh., Abdulaziz, A., Al-Kheraif., Harpreet, Kaur., Sanjeev, Kumar., Mohit, Rawat. (2021). Biosynthesized Zinc Oxide Nanoparticles as Efficient Photocatalytic and Antimicrobial Agent. *Journal of Cluster Science*, doi: 10.1007/S10876-021-02108-2

[5]: Subramanian, Harinee., Kamalambika, Muthukumar., Rathinam, Arthur, James., M., Arulmozhi., Hans-Uwe, Dahms., Mahalingam, Ashok. (2022). Bio-approach ZnO/Ag nano-flowers: Enhanced photocatalytic and photoexcited anti-microbial activities towards pathogenic bacteria. *Materials today sustainability*, doi: 10.1016/j.mtsust.2022.100133



# *Chapitre I*

## *Etude bibliographique*



## *Partie A: Théoriesur les nanoparticules de l'oxyde de zinc*

### **I.1. Introduction**

Ces dernières années, les nanoparticules de ZnO ont un grand potentiel dans des applications biologiques telles que les antibactériens, les antifongiques, les acaricides et les poux [1,2]. Récemment, des NP ont été synthétisées par des méthodes ambiantes. IL est favorisé par les chercheurs en raison de son faible coût, de sa synthèse atmosphérique et de sa compatibilité environnementale. L'extrait de feuille de parthenium hysterphorus, l'extrait de feuilles d'Aloe socotrina et l'extrait de peau de punica granatum ont été utilisés dans la synthèse de ZnONPs par différents chercheurs [3]. Où les extraits de plantes agissent comme agents coiffants et stabilisants [4]

### **I.2. Généralité sur les nanomatériaux**

La science des nanomatériaux est une discipline interdisciplinaire qui étudie et exploite des structures à l'échelle nanométrique (100nm). Ces dernières années, le domaine de la nanoscience évolue rapidement dans le développement de nanoparticules respectueuses de l'environnement.[5] et qui peut être utilisée dans un large éventail de produits commerciaux à travers le monde [6]. Les particules nanométriques (NPs) se caractérisent par une taille moléculaire à l'échelle nanométrique (de 1 à 100nm) avec une surface spécifique très élevée, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes [7, 8, 9].

#### **I.2.2. Classification des nanomatériaux**

Les nanomatériaux peuvent être classés soit comme nano-objets, soit comme nanostructures.

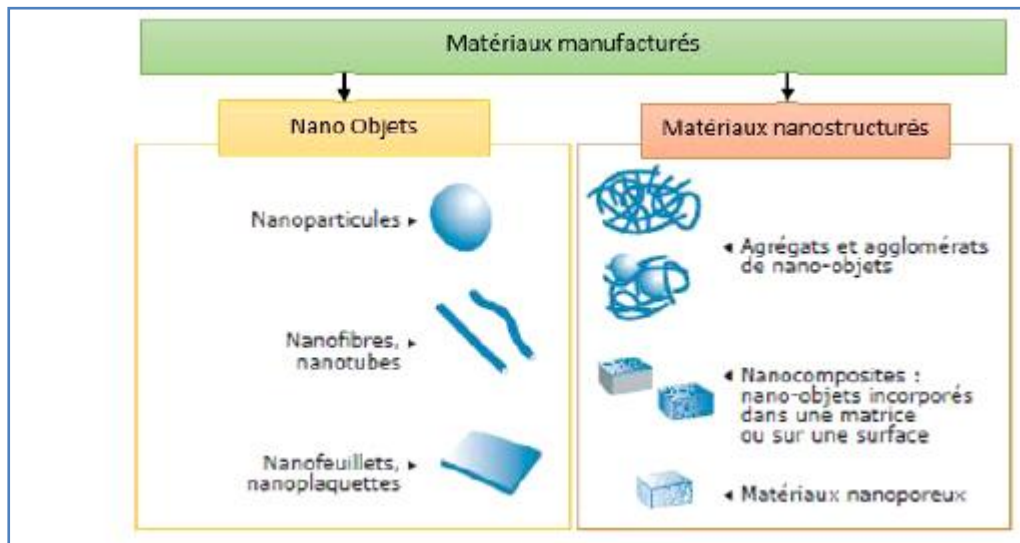
##### **a) Les nano-objets**

Ces matériaux se caractérisent par des dimensions externes de l'ordre du nanomètre, qu'elles soient unidimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Parmi ces nano-objets, on distingue trois classes : les nanoparticules, les nano fibres /nanotubes et nano feuillets.[7]

##### **b) Les matériaux nanostructures**

Les matériaux nanostructures sont des matériaux qui possèdent des structures internes ou de surface à l'échelle nanométrique. On peut distinguer plusieurs familles

de matériaux nanostructures, parmi lesquelles figurent : les agrégats et agglomérats, les nano composites, et les matériaux nanoporeux.[7]



**Figure I. 1:**Classification des matériaux manufacturés [7]

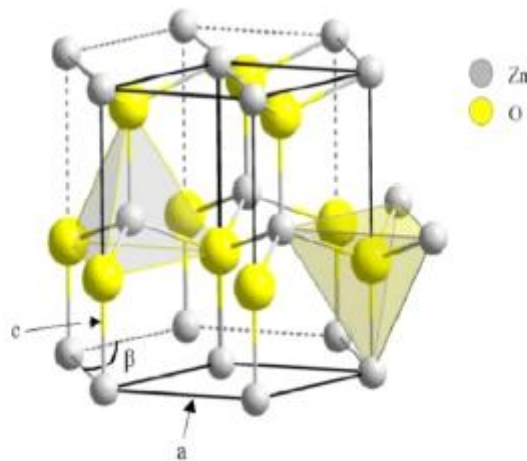
### I.3. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc a été de plus en plus étudié et utilisé au cours des dernières années en raison de ses propriétés attrayantes, telles que sa structure cristalline compacte de type hexagonale, sa large bande interdite de 3.2 électrons-volts, son énergie d'excitation élevée de 60 MeV, et sa surface BET de 50 mètres carrés par gramme. Grâce à ses propriétés similaires aux semi-conducteurs, l'oxyde de zinc est devenu une alternative appropriée au dioxyde de titane. L'oxyde de zinc a suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la recherche scientifique en raison de sa faible toxicité et de sa haute stabilité chimique et thermique. Le ZnO est largement utilisé comme catalyseur photocatalytique pour la dégradation des polluants organiques, que ce soit sous rayonnement UV ou sous la lumière du soleil. Avec ses propriétés semi-conductrices piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc offre de nombreuses opportunités d'utilisation dans une large gamme d'application. Il occupe une place importante dans l'industrie technologique, où le ZnO peut être utilisé comme capteur de pression, dans des dispositifs électroniques tels que des transformateurs, des filtres, des oscillateurs pour les communications sans fil [8].

### I.3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

#### I.3.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc cristallise principalement selon trois structures cristallographiques différentes : la structure cubique appelée Rock Salt, la structure blende, et la structure hexagonale appelée Wurtzite. L'oxyde de zinc cristallin possède une structure en cristal Wurtzite (B4) dans des conditions ambiantes. La structure Wurtzite ZnO a une cellule unitaire hexagonale avec deux paramètres de réseau,  $a$  et  $c$ , et appartient au groupe spatiale C46V OU p63mc. La figure 1 montre clairement que la structure est composée de deux hexagonaux interstitiels hexagonaux emballés fermés (hcp), dans lesquels chacun est composé d'un type d'atomes (Zn ou O) déplacés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe triplement. Il peut simplement être expliqué schématiquement comme une certaine norme de plans alternatifs empilés couche par couche le long de la direction  $c$  et composés de  $Zn^{+2}$  et  $O^{-2}$  tétraédriquement coordonnés. La coordination tétraédrique de ZnO donne naissance à la structure non conforme-symétrique. Dans la structure wurtzite hexagonale du ZnO, chaque anion est entouré de quatre cations situés aux sommets du tétraèdre, illustrant ainsi une coordination tétraédrique et une liaison covalente de type  $sp^3$ . Les propriétés détaillées du ZnO sont exposées dans le tableau [10]



**Figure I.2:** Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O [11]

### I.3.1.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est actuellement utilisé comme un oxyde transparent. Lorsqu'il est de qualité cristalline, il peut laisser passer jusqu'à 80% de la lumière visible. Les propriétés optiques du ZnO peuvent être mesurées par différentes techniques telles que l'absorption optique, la réflexion et la transmission et la photoluminescence PL. Les spectres de photoluminescence montrent l'existence de deux pics d'émission, le premier pic étant situé dans le domaine ultraviolet (350nm) attribué à la recombinaison de la paire exciton, et le deuxième pic dans le domaine visible (550nm) pourrait indiquer la présence de défauts au sein de la structure des nanoparticules de ZnO tels que des lacunes d'oxygène ou de zinc [12]

### I.3.1.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc sont difficiles à quantifier en raison d'une grande variance de la qualité des échantillons disponibles. La concentration des porteurs de fond varie beaucoup selon la qualité des couches, mais est généralement d'environ  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Les dopages de type n les plus importants signalés sont d'environ  $10^{20}$  électrons par centimètre cube, et les plus grands trous signalés de type p sont d'environ  $10^{19}$  par centimètre cube. Cependant, ces niveaux élevés de conductivité P sont sujet à discussion et n'ont pas été vérifiés expérimentalement. L'énergie de liaison des excitations est de 60meV à 300k, ce qui en fait l'une des raisons pour lesquelles l'oxyde de Zinc est si attrayant pour les applications optoélectroniques. La mobilité correspondante pour le type n de faible conductivité à la température de 300k est  $\mu = 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , et pour le type p de faible conductivité est de  $5-50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . [13]

### I.3.1.4. Propriétés catalytiques

ZnO a suscité un grand intérêt en tant que photo catalyseur pour la dégradation et la minéralisation des polluants environnementaux en raison de son importante bande interdite et de son coût de fabrication peu élevé. Sous l'éclairage UV, ZnO produira des paires d'électrons et de trous capable de générer de l'hydrogène par division de l'eau de synthèse  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de réduire les oxydes. [14]

### **I.3.2. Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc**

Les méthodes chimiques sont faciles à mettre en œuvre, moins coûteuses et permettent généralement un bon contrôle de la morphologie.

#### **I.3.2.1. Synthèse par voie chimique**

##### **I.3.2.1.1. Synthèse par voie sol-gel**

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », il permet de fabriquer des nanomatériaux à partir de solution d'alkoxydes ou de colloïdes. Ce procédé repose sur des réactions de condensation non organique. L'intérêt de cette méthode réside dans la capacité à contrôler l'homogénéité et la structure nanométrique lors des premières étapes de production. Cette technique permet la fabrication de pièces massives ainsi que le dépôt de couches superficielles sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, [15, 16]

##### **I.3.2.1.2. Synthèse par voie coprécipitation**

Dans cette méthode, les nanoparticules sont fabriquées en formant simultanément de petits noyaux, puis en les faisant croître et en les agglomérant. Les avantages de ce processus comprennent sa simplicité, l'absence de nécessité de températures élevées et son efficacité énergétique globale, mais l'un de ses principaux inconvénients est que les nanoparticules produites contiennent une grande quantité de molécules d'eau adsorbées qui peuvent affecter leurs propriétés. D'autres inconvénients comprennent les difficultés liées à la reproductibilité des lots, à une distribution inadéquate de la taille des particules et à une agglomération importante. [16]

##### **I.3.2.1.3. Synthèse par voie hydrothermale**

Les processus hydrothermaux se déroulent dans un récipient de réaction fermé spécifique appelé autoclave, avec une haute pression et une température élevée. Les matériaux insolubles ou peu solubles à température ambiante, sont dissous et recristallisés sous haute pression et à une température prédéfinie. Il est possible d'utiliser différents solvants dans de telles réactions : par exemple, lorsque l'eau est

utilisée, le processus est connu sous le nom de technique hydrothermale, tandis que si des solvants organiques tels que l'éthanol ou les polyols sont utilisés, l'approche est appelée technique solvothermale. Les avantages des techniques hydrothermales comprennent une grande pureté et un haut degré de cristallinité du produit. Un contrôle précis de la taille finale, de la morphologie et de la phase cristalline des nanostructures, tout en minimisant la pollution liée aux conditions du système fermé, est essentiel. C'est pourquoi cette approche est souvent considérée comme respectueuse de l'environnement et est incluse dans les métrologies vertes pour la production de NPsZnO. Cependant, cette méthode présente également quelques inconvénients, tels que la lenteur de la cinétique de réaction à une température donnée, le coût élevé des autoclaves nécessaires, des limitations dans l'observation de la réaction (le réacteur ne peut pas être ouvert pour suivre le processus) et des risques potentiels de sécurité lors de l'utilisation de l'autoclave. [17]

### **I.3.2.2. Synthèse par voie physique**

De nombreuses études sur la synthèse de l'oxyde de zinc par des méthodes physiques ont été publiées. Ces méthodes nécessitent l'utilisation de hautes températures et la mise en place d'infrastructures lourdes. Parmi ces méthodes, on peut citer les dépôts en phase vapeur (PVP). Dépôt thermique par évaporation et le dépôt par élaboration au laser. [18]

### **I.3.2.3. Synthèse verte des NPsZnO à l'aide d'extrait végétal**

En raison de leur composition très riche en composés phytochimiques, certaines parties de la plante telles que les feuilles, les tiges et les fleurs peuvent être utilisées dans la biosynthèse pour la synthèse des NPsZnO. Notamment, l'utilisation d'extraits naturels provenant des parties de plantes dans un processus chimique est extrêmement respectueuse de l'environnement [19].

Selon la méthode de synthèse verte, ces composés sont extraits en utilisant des solvants respectueux de l'environnement, comme l'eau distillée. Le mélange de l'extrait avec le précurseur métallique permet ensuite de générer les nanoparticules cibles. Les composés bioactifs présents dans l'extrait végétal jouent un rôle essentiel dans la création de nanoparticules dans le cadre de la synthèse verte. Les ions métalliques peuvent être réduits en nanoparticules métalliques grâce à différents

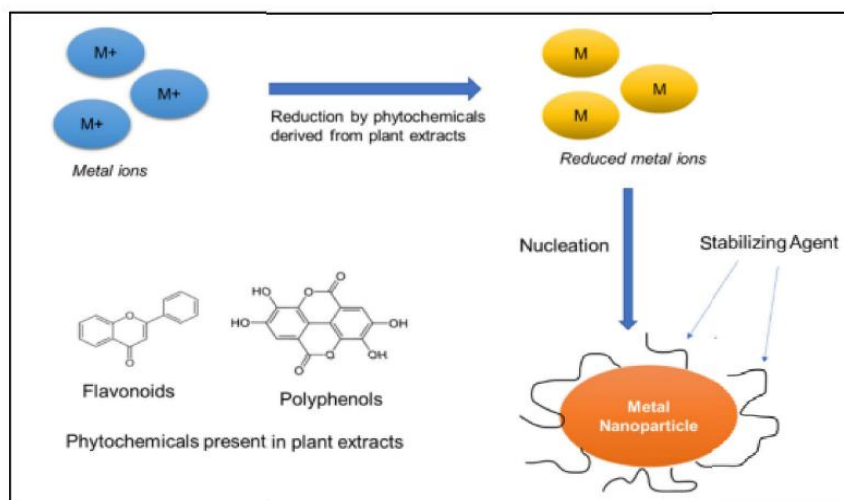
processus d'oxydation. Les substances phytochimiques présentes dans l'extrait de plante peuvent aussi jouer un rôle de stabilisant en empêchant l'agglomération des nanoparticules qui en résultent [20].

Le mécanisme de bio réduction du métal dans les extraits de plantes comprend trois

**La phase d'activation** qui concerne des ions minéraux qui se retrouvent dans les précurseurs de sel en créant des récepteurs végétaux. Par ailleurs, les ions métalliques évoluent d'un état d'oxydation monovalent ou binaire à un état de valence, ce qui entraîne la formation du noyau des atomes des minéraux réducteurs.

**Phase de croissance** qui concerne la fusion spontanée de nanoparticules, où les nanoparticules plus petites se fusionnent en particules plus grandes. On observe une élévation de la stabilité thermodynamique.

**Phase de terminaison** où les nanoparticules sont à leur maximum d'activité. Les extraits de plantes ont la capacité de stabiliser les nanoparticules métalliques. La Figure I illustre de manière schématique le processus de formation de nanoparticules.



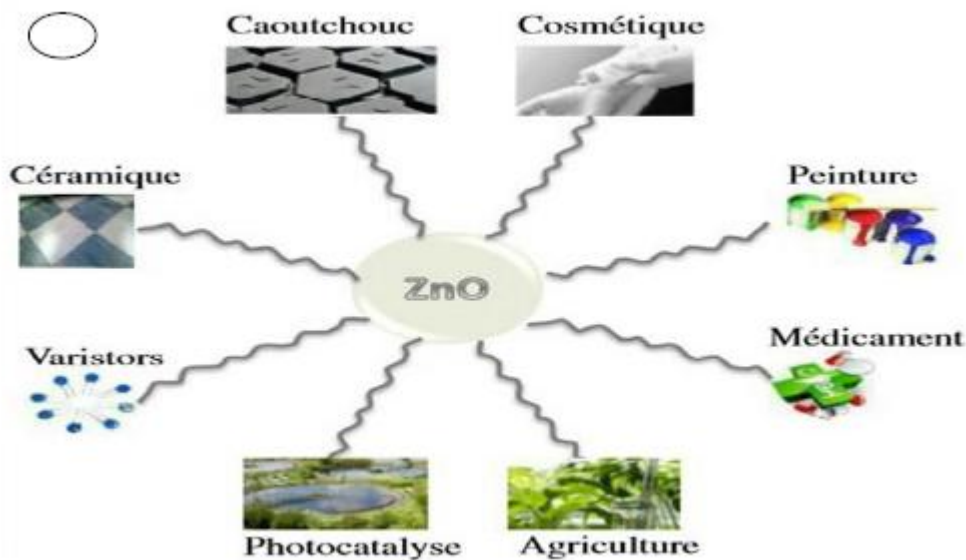
**Figure I.3:** Mécanisme de formation des nanoparticules métallique dans un extrait végétal [20]

### I.3.4. Application de nanoparticules de ZnO

Parmi les oxydes métallique, l'oxyde de zinc a suscité des efforts de recherche intensifs en raison de ses propriétés uniques et utiles dans divers domaines d'application. Historiquement, l'oxyde de zinc a été utilisé, d'aborde pour son effet piézoélectrique en tant



que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis le début du nouveau siècle, la plupart de la production mondiale d'oxyde de zinc, fabriqué sous forme de poudre nanométrique, est utilisée dans l'industrie des pneumatiques et du caoutchouc(57% du marché) en tant que catalyseur dans le processus de vulcanisation, ainsi que dans l'industrie chimique, les peintures pour sa protection contre les rayons UV, l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique(oxyde transparent conducteur : OTC). Ces dernières années, les propriétés catalytiques de l'oxydes de zinc suscitent un grand intérêt, notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau. Ainsi, l'oxyde de zinc est l'un des matériaux fonctionnels les plus prometteurs en raison des progrès techniques réalisés en matière de synthèse, de ses propriétés intrinsèques (catalytiques, optoélectroniques et électriques) et de ses diverses morphologies.[20]



**Figure I.4:** Schématisation de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses



## *Partie B : Techniques de caractérisation*

### **I.6 Spectroscopie UV-vis**

La spectrométrie UV-visible est une méthode d'analyse quantitative qui implique la mesure de l'absorbance. Cette technique nous fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission[21] et l'absorption de la lumière. Le domaine de longueur d'onde s'étend approximativement de 200 à 800 nm (visible : 400 nm-800 nm) et (ultraviolet : 200 nm-400 nm).

#### **I.6.1. Principe**

La spectroscopie UV-visible est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre, basée sur la transition des électrons de l'état fondamental vers l'état excité par l'absorption d'un photon. Son utilité réside dans la détermination de la concentration d'une espèce en solution ou le suivi de la cinétique de dégradation ou d'apparition d'une espèce[22]

Dans un spectrophotomètre, la solution est placée dans une cuve de longueur  $l$ . Elle est exposée à un rayonnement d'intensité notée  $I_0$ . Une partie de cette lumière incidente est absorbée par le milieu et l'autre partie, notée  $I$ , est transmise.[23]

Le fonctionnement du spectrophotomètre repose sur le principe de la loi de Beer-Lambert, qui stipule que la fraction du rayonnement incident absorbée par une substance de concentration  $C$  est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes.[24]

À partir de ces intensités, l'absorbance  $A$  est définie en appliquant la loi de Beer-Lambert.[25]

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

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

$\epsilon$  : coefficient d'adsorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

$C$  : concentration de la substance dissoute en  $mol L^{-1}$

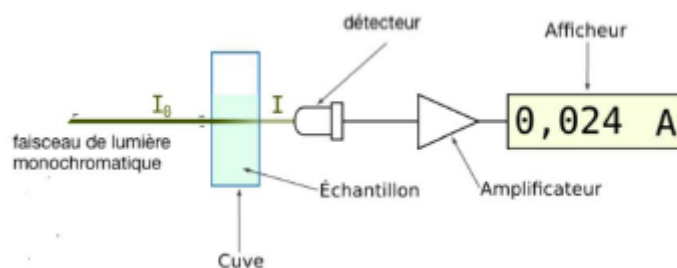


Figure II.5 : Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible[27]

## I.6.2.Appareillage

Le spectrophotomètre UV-vis contient les 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 : pour le visible : en verre et pour l'UV : en quartz.
- Détecteur : photomultiplicateur ou photopiles.



Figure I.6 :spectromètre UV visible

## I.7.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

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

### I.7.1. Principe

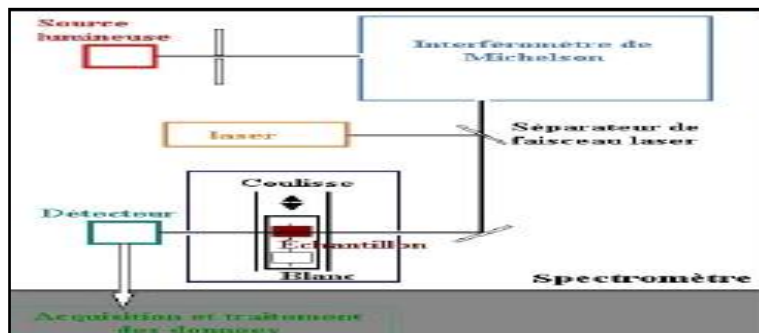


Figure I.7 :schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier.[27]

### I.7.2. Appareillage

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est réalisée avec un appareil de la marque Bruker. L'appareil est couplé à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel spécialisé dans l'acquisition et le traitement des résultats dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Figure I.8 :Spectromètre Infrarouge FTIR.

## I.8. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques ayant une longueur d'onde comprise entre 0,01 et 10 Å[28]. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse des matériaux solides qui permet d'identifier la forme (dimensions de la maille, position des atomes) et le type de structure des produits cristallisés, en les comparant à des spectres de produits référencés dans une base de données.

### I.8.1. Principe

Le principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X (DRX) repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec une matière cristallisée. Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre un cristal, une partie de ce faisceau est diffusée par les atomes du cristal. Ce processus de diffusion réémet le rayonnement sous forme d'un faisceau diffracté, avec un angle  $\theta$  et une longueur d'onde inchangée. L'intensité des photons diffractés est mesurée en fonction de  $2\theta$  et représentée sur un diffractogramme. La direction du faisceau diffracté est déterminée par la loi de Bragg, exprimée par l'équation suivante :

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

$d$  : représente la distance interarticulaire du réseau cristallin (entre deux plans cristallographiques).

$\lambda$  : correspond à la longueur d'onde des rayons X du faisceau incident ( $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ ).

$n$  : nombre entier représentant l'ordre de la diffraction

$\theta$  : représente l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon. Le principe est schématisé comme suit :

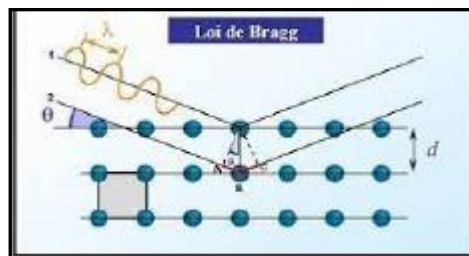


Figure I.9 :schéma de principe de la loi de Bragg[29]

### I.8.2. 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) disponible dans notre laboratoire. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , avec une longueur d'onde moyenne de  $1,5406 \text{ \AA}$ , une tension de 40 kV et un ampérage de 40 mA, en balayage de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de mesure de  $0,02$  ( $2\theta$ ). L'enregistrement du spectre de diffraction nous permet de déterminer le type de structure cristalline, les paramètres de maille et la taille des nanoparticules de ZnO cristallisées.



**Figure I.10 :**Appareil de DRX

### *Partie C: Photocatalyse hétérogène*

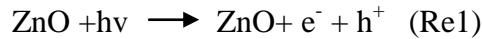
#### **I.9 photocatalyse**

Les origines du terme "photocatalyse" remontent à trois mots grecs : "photos" (qui signifie lumière), "kata" (qui signifie vers le bas ou vers l'arrière) et "lysis" (qui signifie dissolution ou décomposition). La photocatalyse est ainsi définie comme l'action d'une substance appelée "photocatalyseur" qui accélère, sous l'effet 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" fait généralement référence à la "photocatalyse hétérogène", dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur (le plus souvent le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> ou l'oxyde de zinc ZnO), et non une molécule ou un complexe métallique de transition. La photocatalyse est couramment utilisée dans la purification de l'air et le traitement des eaux.[30]

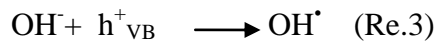
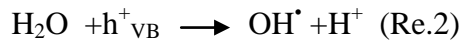
#### **I.9.1. Principe de photocatalyse hétérogène**

Dans la photocatalyse hétérogène, un semi-conducteur est activé par la lumière en absorbant l'énergie, ce qui le conduit à réagir avec une molécule adsorbée. Lorsqu'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

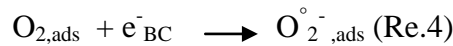
conduction, créant ainsi un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ )[31]. Cela entraîne la formation de paires électron-trou.[32]



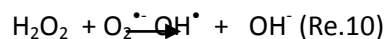
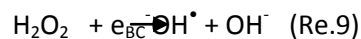
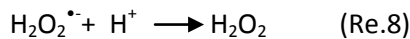
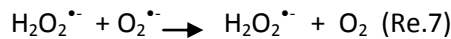
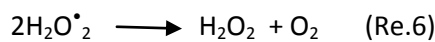
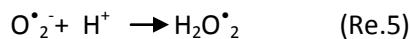
À la surface du semi-conducteur, les paires électron-trou peuvent se recombiner pour réagir avec les espèces adsorbées. De plus, les trous positifs ( $h^+$ ) peuvent réagir avec l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou les espèces adsorbées ( $\text{OH}^-$ ), ce qui produit un radical  $\text{OH}^\bullet$ . (Re 2, Re 3)[32]



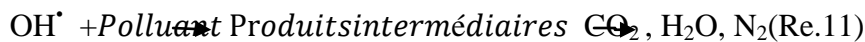
En outre, les électrons présents dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous pour former un radical superoxyde.



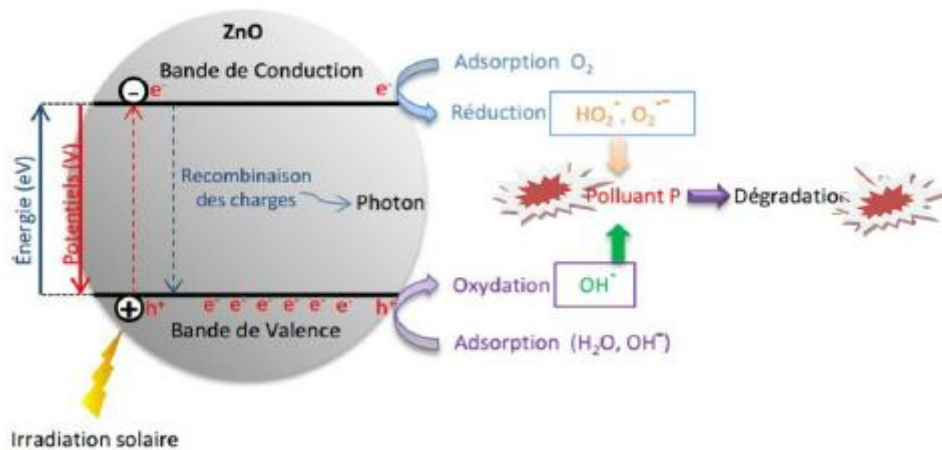
En parallèle, ces anions superoxydes entraînent la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , soit par les réactions 5 et 6, soit par les réactions 7 et 8. Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont ensuite générés à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  selon les équations de réaction 9 et/ou 10.[33]



Cependant, ces radicaux  $\text{OH}^\bullet$  très réactifs sont responsables de la décomposition des polluants organiques présents dans les eaux usées, en produisant des substances non toxiques telles que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ , comme illustré par la réaction 11.[34]



La figure suivante montre le principe de photocatalyse hétérogène



**Figure I.11** :: Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO[31]

### I.9.2. Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un domaine aux applications très variées. Elle se révèle être une science catalytique arrivée à maturité et on peut le souligner. [35,36]

. La déposition de ZnO sous diverses formes : films minces, matériaux autonettoyants

Le traitement de l'eau par l'élimination des polluants

La purification de l'air (élimination des COV, des odeurs et 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 (NOx).

### I.9.3. Paramètres influençant la réaction photo catalytique.

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont les suivants [ 37-38].:

- 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.

### **I.10.Conclusion**

La synthèse physique et chimique est une approche de synthèse de nanoparticules utilisant des composants atomiques miniaturisés par auto-assemblage. La biosynthèse consiste en la synthèse de nanoparticules de ZnO peuvent avoir de large application dans le domaine des industries alimentaires, pharmaceutiques et chimique.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. ]. Appierot, G., Lipovsky, A., Dror, R., Perkas, N., Nitzan, Y., Lubart, R. and Gedanken, A. (2009) Enhanced Antibacterial Activity of Nanocrystalline ZnO Due to Increased ROS-Mediated Cell Injury. *Advanced Functional Materials*, 19, 842-852
- [2].D.Shamaa, J.Rajputa, B.S. KaithandM.Kaur,(2010). Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties, *J:Thin Solide Films*, 519(3), 1224-1229.
- [3]:A.V.Kirthi.A.A.Rahuman,G.Rajakumar,S.Marimuthu, et al.Acaricidal, (2011).pediculocidal and larvicidal activity of synthesized ZnO nanoparticles using wet chemical route against blood feeding parasites, *Parasitol.Res.*,109,461-472
- [4].N.Bala, S. Saha, M. Maiti, S Das, R. Basu and P.Nandy,(2015) .Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffale extract : effect of temperature on synthesis, antibacterial activity, *RSC Adv.*,5,4993-5003.
- [5].Gour, A.& Jain, N. K.(2019). Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* vol. 47 844-851 Preprint at <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>.
- [6].Ahmed.M,AlSalhi,M.S.& Siddiqui, M.K.J.(2010).Silver nanoparticle applications and human health. *clinica chimica Acta* vol.411 1841-1848 Preprint at <http://doi.org/10.1016/j.cca.2010.08.016>.
- [7]. . D.E.Belfennache,(2012) Elaboration et étude de nanoparticules Au /TiO<sub>2</sub> et Ag /TiO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, , pp.5-6..
- [8]. Myriam Ricaurd, Olivier Witschger(2012), les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, *Revue*, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre
- [9]. F.Prosie, F.-X.Lesage, F. Deschamps,(2008) Nanoparticules: structures, utilisations et effets sur la santé, *La Presse Medicale*, 37, p. 1432
- [10]. Mohammad Vaseem<sup>1</sup>, Ahmad Umar<sup>2</sup>, Yoon-Bong Hahn<sup>1</sup> (2010). ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications. doi: Southern Methodist University SMU Scholar
- [11] A. Rivaton, B.M., J. Soulestion, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro.*(2002). *Polym.* J38, and 1349.
- [12]. M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali(2009)., *Thin Solid Films* 517 doi: 1572-1576.
- [13] One-Dimensional (2011). ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties *J : Nano Research*
- [14]. Zhiyong Fan and Jia G. Lun (2005). Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5(10):1561-73

- [15] : Dominique CARLAC'H Yves HEMERY.(2004). Etude prospective sur les nanomatériaux . Res : Green Materials
- [16]. Jagpreet Singh,Tanushree Dutta, Ki-Hyun Kim,Mohit Rawat, Pallabi Samddar, Pawan Kumar .(2018). Green synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. Journal of Nanobiotechnology
- [17] :Abir Tabai1, Ouahiba Bechiri1, Hadria Ferdenache2 &Mostefa Abbessi1(2017). Oxidation study of an organic dye AO7 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in the presence of a Dawson-Well type catalyst .Rev. Sci. Technol.,Synthèse 34
- [18]:Rahma Algarmi and Salwa Almalwi.(2017). Zinc Oxide Nanoparticles : chemical, physical and Biosynthesis Synthesis and it's some Applications journal of Natural Science, Life and Applied Sciences Issue (3) ISSN:2518-5780
- [19] : Agarwal, H., S.V. Kumar, and S. Rajeshkumar, (2017).A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles–An eco-friendly approach. Resource-Efficient Technologies,. 3(4): p. 406-413
- [20] Aldeen, T.S., H.E.A. Mohamed, and M. Maaza,(2022). ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. Journal of Physics and Chemistry of Solids, . 160: p. 110313
- [21] :Benyahia, E.-H., (2012)Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Université Mentouri Constantine (Algérie),
- [22] : Merabet, S., et al.,(2009). Modélisation et optimisation de la photodégradation du 4méthylphénol dans un réacteur à recirculation en présence d'UV/ZnO. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science,. 22(4): p. 565-573.
- [23]: A.i.G.p.U.F.A.S.-(2019/2020). Analyse instrumentale Gaouchi partie 1 Université Ferhat Abbas Sétif -1.
- [24] : C.I.à.l.s.I.I.R.I.e.,. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). Culture sciences [Image en ligne]
- [25]: Shinde, G., et al., (2020). A Review on Advances in UV Spectroscopy. Research Journal of Science and Technology, 12(1): p. 47-51.
- [26]: Bozetine, H.,(2017). Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, , Université Mouloud Mammeri.
- [27] : Schéma de principe de spectromètre Infrarouge de Transformé à Fourier <https://www.google.com/url>
- [28]:Peng, X., et al.,(2011) Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae.J Aquatic Toxicology. 102(3-4): p. 186-196
- [29] :Selka, K. and B. Nasri,(2020) Application de la photocatalyse pour la dégradation de la pollution azote, université Ahmed Draia-ADRAR

- [30]: Lazaar M, Baddou H, Wang X(2016-2017). Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc (ZnO) pour la photodégradation de polluants et la chimisorption réversible de H<sub>2</sub>S. Université de Montpellier
- [31] : Thema, F., et al., (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *J:Materials Letters*, . 161: p. 124-127.
- [32] : Simon, J. C., Daubey, B., NONET(2008), S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation Avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *journal Scientifique des ISILF*, n°22, p 2-25....
- [33] Gandhimathi, R., Durai, N. J., Nidheesh, P. V., Ramesh, S. T., Kanmani, S. , (2013). Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol 10
- [34]: Hellali Siham(2012) application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). <https://theses.hal.science/>
- [35] Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J.M(2007)., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://theses.hal.science/>
- [36]: Bouafia, S. (2011) Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. *Journal de Recherche et Développement*, n° 20, p 6-7.
- [37] : Jean-Baptiste Tarkwa.(2019) Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. *Ingénierie de l'environnement*. Université Paris-Est; Université de Yaoundé I, . Français. ffNNT : PESC2020ff. fftel-02391099
- [38] :. Chen, D., Ray, A.K. (1998-11). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. *Water Research* 32 (11) 3223-3234. ScholarBank@NUS Repository. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00118-3)



# *Chapitre I I*

## *Etude expérimentale*

## *Partie A : synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par l'argent*

### II.1. Introduction

La biosynthèse de nanoparticules de ZnO dopées à l'Ag implique l'utilisation d'extraits de plantes comme agents réducteurs. Diverses études ont exploré ce processus en utilisant différentes matières végétales comme le Ficus benghalensis, la peau d'ananas et le Rosmarinus officinalis. La méthode de synthèse suit les principes de la chimie verte, minimisant l'utilisation de produits chimiques [1, 2].




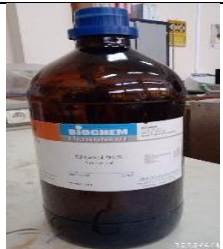
Dans ce travail, l'oxyde de zinc non dopé et dopé par Ag a été biosynthétisé par la méthode de coprécipitation en utilisant l'extrait aqueux d'écorces de melon. Les composés synthétisés ont été caractérisés par diverses techniques d'analyses tel que : (DRX, FTIR, UV-Vis). Les composés de ZnO non dopé et dopé ont été utilisés dans la photocatalyse pour de la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM).

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les produits utilisés, la méthode de synthèse des nanoparticules de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par Ag par la suite les résultats de caractérisation.

### II.2. Matériel et méthodes

Les produits qui ont été utilisés dans la synthèse de l'oxyde du zinc ainsi que leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.1

**Tableau II.1:** Caractéristiques des produits utilisés.

Nom	Acétate de zinc	Hydroxyde de Sodium	Nitrate d'argent	Ethanol
Formule chimique	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	NaOH	$AgNO_3$	$C_2H_5OH$
Masse molaire (g/mol)	219.5 g/mol	40 g/mol	169.87 g/mol	46,068 g/mol
Image				

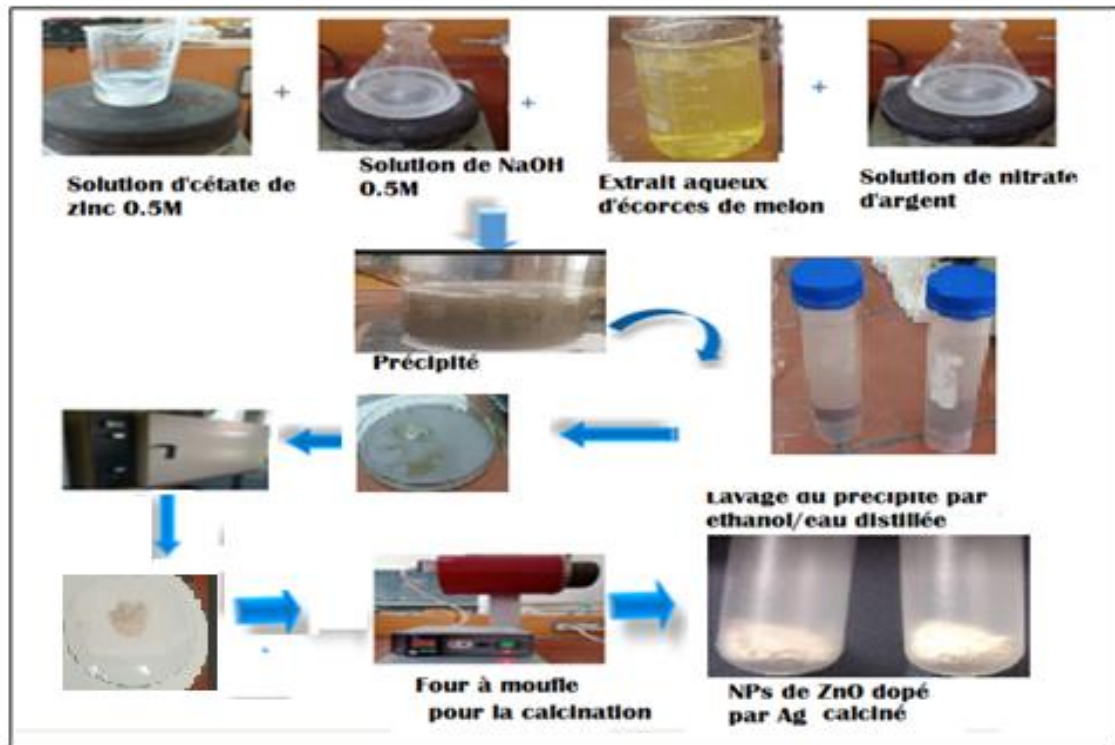


Schéma II.1. Schéma du procédé de synthèse verte de nanoparticules de ZnO dopées par Ag

Tableau II.2: Quantité des réactif utilisés

Les éléments chimiques	Masse en gramme (g)	Masse molaire (g/mol)	Nombre de mol
Acétate de zinc $C_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$	10.97	219.5	0.0499
Nitrate d'argent	$n_{2\%} = 0.1698$ $n_{3\%} = 0.2548$	169.87	$\frac{\text{masse d'acétate de zinc}}{M_{\text{Acétate de zinc}}} * \% \text{do\^age}$

Le nombre de mole d'acétate de zinc non dopé est le suivant ;

$$n_{\text{non dopé}} = 0.049 \text{ mol}$$

$$n_{2\%} = \frac{10.97}{219.5} * \frac{2}{100} = 0.0010 \text{ mol}$$

$$m_{2\%} = n * M = 0.0010 * 169.87 = 0.1698 \text{ g}$$

$$n_{3\%} = \frac{10.97}{219.5} * \frac{3}{100} = 0.0015 \text{ mol}$$

$$m_{3\%} = n * M = 0.0015 * 169.87 = 0.2548 \text{ g}$$

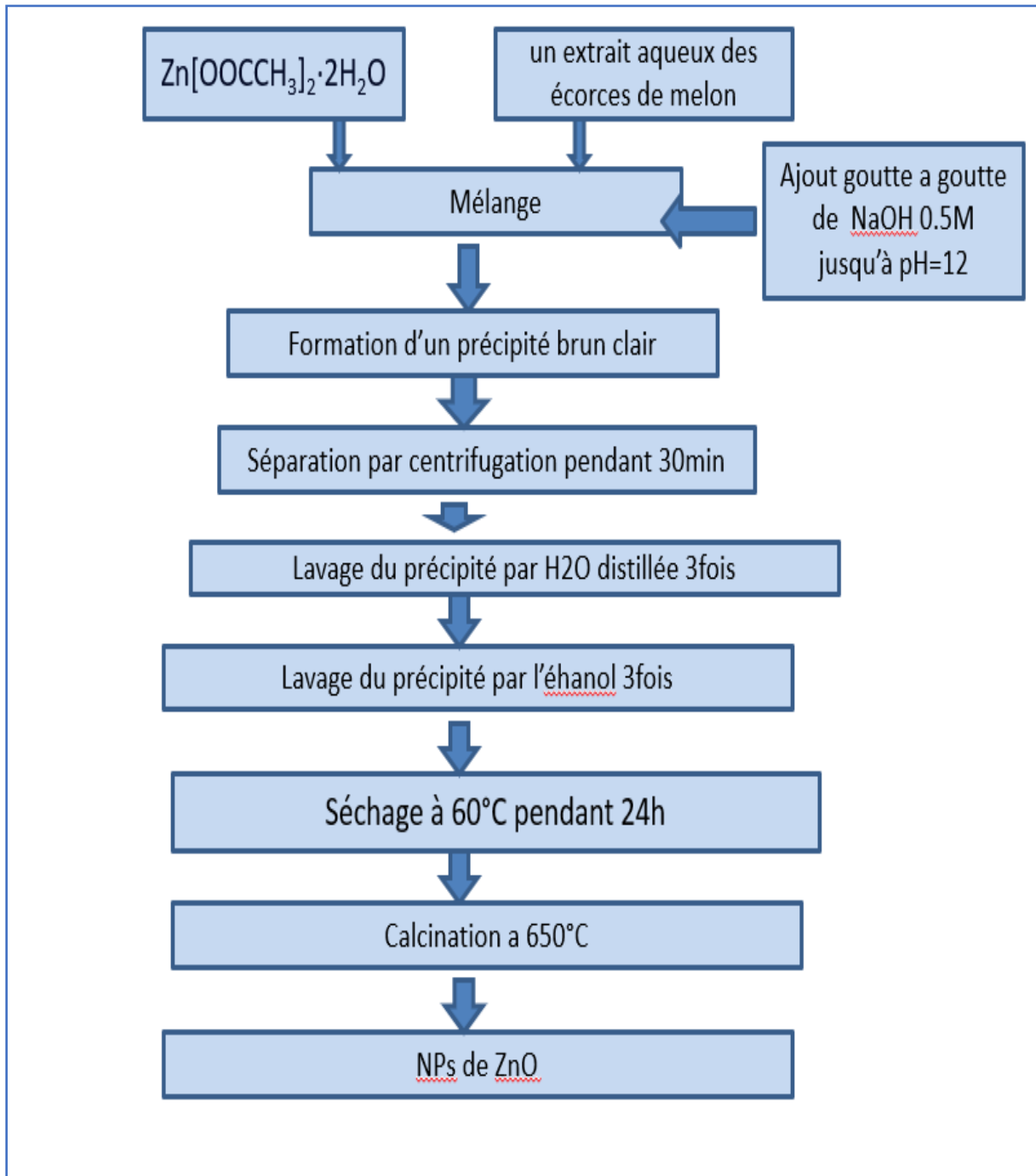
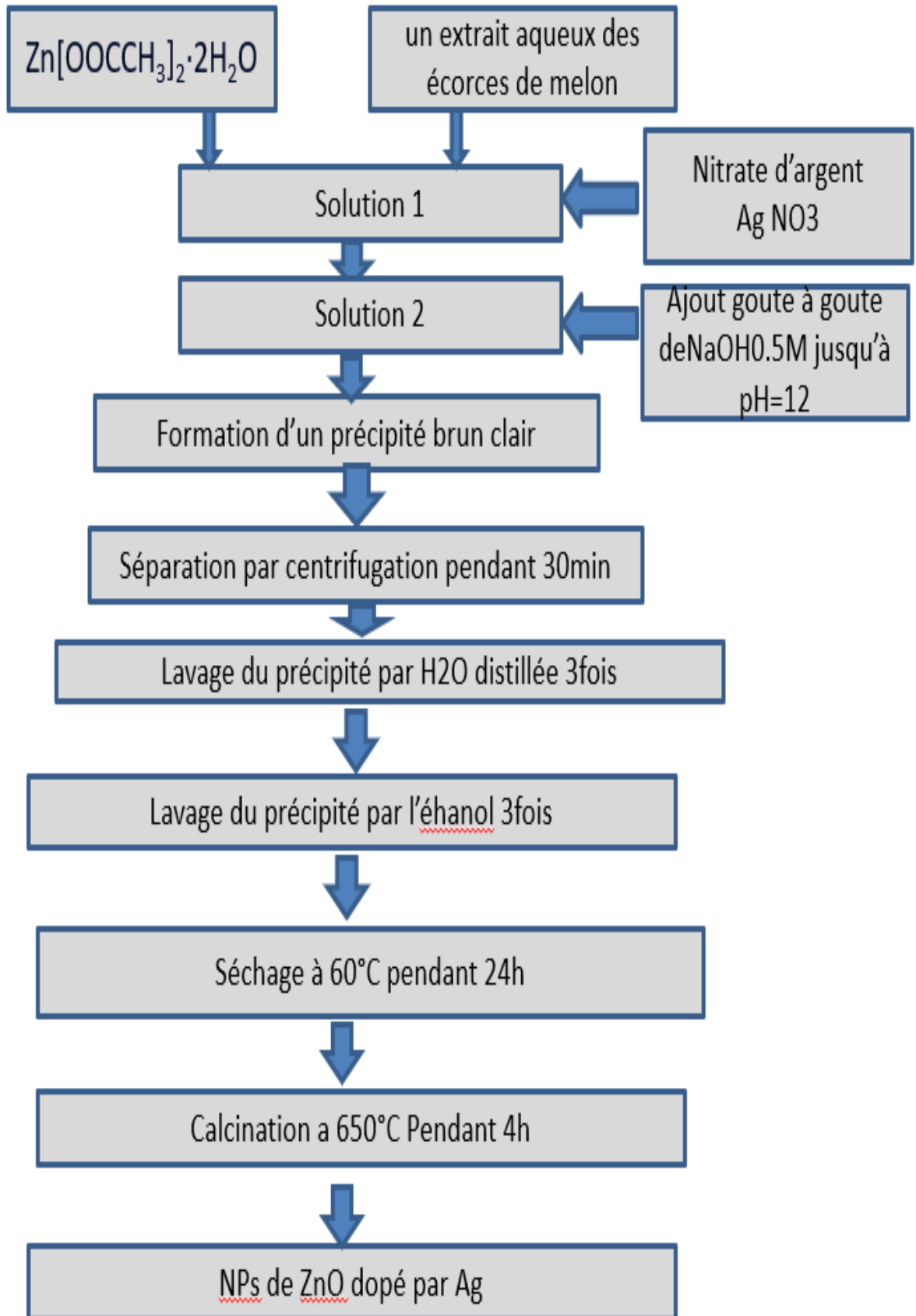


Figure II.1: Organigramme de biosynthèse de nanocomposites ZnO



**Figure II.2:** Organigramme de biosynthèse de nanocomposites ZnO dopé par Ag



## **II.3. Biosynthèse de l'oxyde de zinc**

### **II.3.1. Préparation d'extrait d'écorces de melon**

Les d'écorces de melon ont été très bien lavées avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau déminéralisée et ont été séchées à l'air à température ambiante, puis broyées et 5,0 g ont été ajoutés à 100 ml d'eau déminéralisée dans un bécher. Le mélange a été agité vigoureusement avec un agitateur magnétique à 60 °C pendant 30 min pour assurer une extraction maximale des composés bioactifs, puis refroidi à température ambiante puis filtré pour éliminer les solides résiduels et stocké à 4 °C.

### **II.3.2. Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc**

Dans la biosynthèse des nanoparticules de ZnO (méthode de coprécipitation), un extrait aqueux de 5 ml d'écorces de melon a servi d'agent réducteur . La solution précurseur a été méticuleusement préparée à partir d'une solution aqueuse de 250 ml d'acétate de zinc (0,2 M) avec une solution séparée de 250 ml de NaOH (0,5 M). La solution de NaOH a été ajoutée goutte à goutte dans la solution d'acétate de zinc contenant l'extrait d'écorce de melon à température ambiante, sous agitation vigoureuse, , formant précipité d'hydroxyde de zinc brun clair. à pH=12. Le précipité brun clair a été séparé par centrifugation pendant 30 minutes et lavé trois fois avec de l'eau distillée puis avec de l'éthanol. Le produit obtenu a été séché à 60 °C pendant 24 heures dans une atmosphère d'air, puis complètement broyé et calciné à 650 °C pendant 4 heures pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc (voir l'organigramme dans la figure II.1).

### **II.3.3. Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc dopé par Ag**

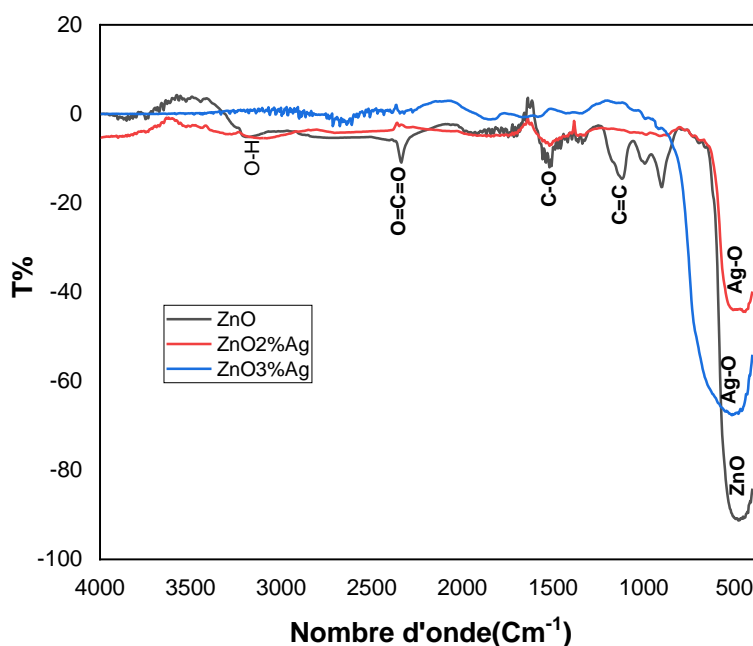
Pour préparer des nanoparticules de ZnO dopées à l'argent, une quantité requise de précurseur AgNO<sub>3</sub> a été ajoutée à la solution préparée d'acétate de zinc qui contenait l'extrait d'écorce de melon et a suivi la même procédure de la biosynthèse de ZnO (voir l'organigramme dans la figure II.2) .

## **II.4. Caractérisation des matériaux par spectroscopie infrarouge (FTIR)**

Les spectres infrarouges relatives aux oxydes synthétisés ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de FTIR-8400 de type SHIMADZU, installé au niveau du Laboratoire de recherche de Génie Physique à l'université Ibn khaldoun. Les longueurs

d'onde étudiées sont comprises entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (0.002 g de l'échantillon pour 0.2 g de KBr).

Les spectres FTIR d'échantillons de ZnO et ZnO dopés à en poids d'Ag sont présentés sur la figure II.3. Les spectres ont été enregistrés dans la plage de  $500\text{ à }4\ 000\text{ cm}^{-1}$ . Les modes d'élongations caractéristiques des liaisons Zn-O et Ag-O sont attribués aux bandes significatives à  $479\text{ et }538\text{ cm}^{-1}$ . Les pics à  $1036\text{ et }1029\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués au mode d'élongation aromatique C=C. Les bandes d'absorption à  $3459\text{ et }3478\text{ cm}^{-1}$  résultent du mode d'allongement du groupe O-H qui révèle l'existence d'une petite quantité d'eau absorbée par la nanostructure de ZnO. Les pics localisés à  $2358\text{ et }2368\text{ cm}^{-1}$  sont dû au  $\text{CO}_2$  atmosphérique présent dans l'appareil. Le décalage du pic observé autour de  $479\text{ cm}^{-1}$  vers un nombre d'onde plus élevé de  $538\text{ cm}^{-1}$  indique le dopage à l'Ag dans le réseau ZnO [3].



**Figure II.3 :** Spectres FTIR d'échantillons de ZnO et ZnO dopé à 2 % en poids d'Ag calciné  $650\text{C}^\circ$

#### II.4. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases cristallines des oxydes synthétisés par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 avec une radiation  $\text{Cu.K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$ ) à une vitesse de balayage de  $5^\circ\text{ min}^{-1}$  au niveau de laboratoire synthèse et catalyse à l'université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

Les pics du diffractogramme ont été indexés utilisant le logiciel Match selon la structure hexagonale de la structure wurtzite du ZnO. Comme il est observé sur la figure II.4, les principaux pics significatifs sont à  $2\theta$ :  $31.84^\circ$ ,  $34.37^\circ$ ,  $36.20^\circ$ ,  $47.50^\circ$ ,  $56,54^\circ$ ,  $62.82^\circ$ ,  $66.32^\circ$ ,  $67.90^\circ$ ,  $69.03^\circ$ ,  $72.55^\circ$ ,  $76,93$ . et qui sont à leur tours indexés à: (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112), (201), (004), (202) respectivement. Ces résultats sont conformes aux normes du comité de diffraction des poudres, JCPDS No. (96-901-1663) (figure II. 6, II.7).

D'après les résultats de la DRX, il est confirmé que les nanoparticules préparées présentent une structure wurtzite hexagonale avec un groupe d'espace P63mc (**voir l'annexe**).

La figure II.5 montre que Les pics de diffraction obtenus révèlent que la structure hexagonale de la wurtzite est conservée même après le dopage à l'argent dans le réseau cristallin de ZnO.

La figure II.8 montre le déplacement des pics de diffraction des rayons X dû à la contrainte interne dans le réseau et induit par le dopage des ions Ag dans les nanocristaux de ZnO [4]. Lorsque ZnO est dopé avec Ag+, le pic est décalé vers un angle inférieur par rapport à celui du ZnO pur.

La taille moyenne des cristallites des nanoparticules de ZnO avec diverses concentrations de dopants en Ag a été calculée à partir de la DRX en utilisant la formule de Scherrer (Eq.II.1) appliquée à la raie de diffraction la plus intense [5] les résultats sont regroupés dans le tableau II.3.

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq.II.1})$$

K=0.9

$\lambda = 1.548 \text{ \AA}$

B est la largeur à mi-hauteur

n : l'angle de diffraction.

**Tableau II.3:** la taille moyenne des cristallites de ZnO dopé et non dopé

Echantillon	Taille des cristallites(nm)
ZnO	29.693
ZnOdopé 2% Ag	26.063
ZnOdopé 3% Ag	37.968

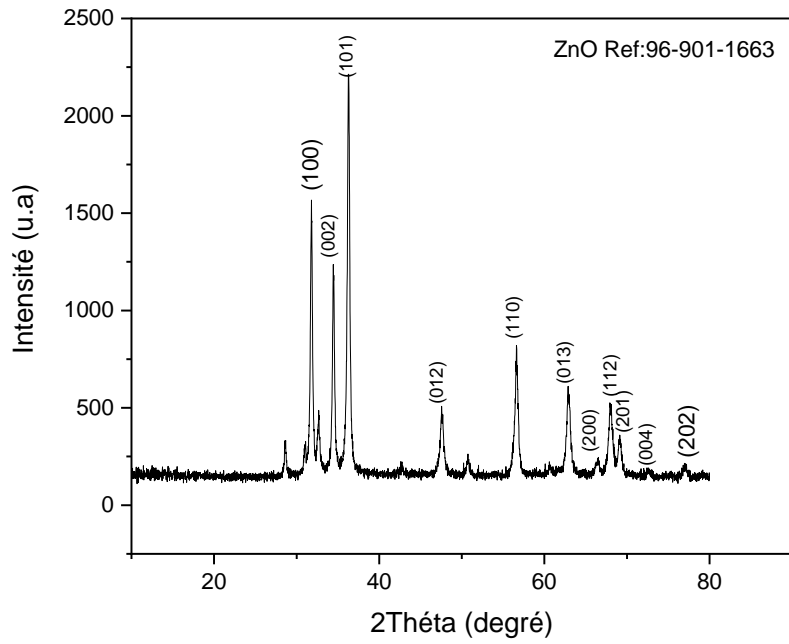


Figure II.4 : Spectre DRX de nanocomposites ZnO calciné à 650°C

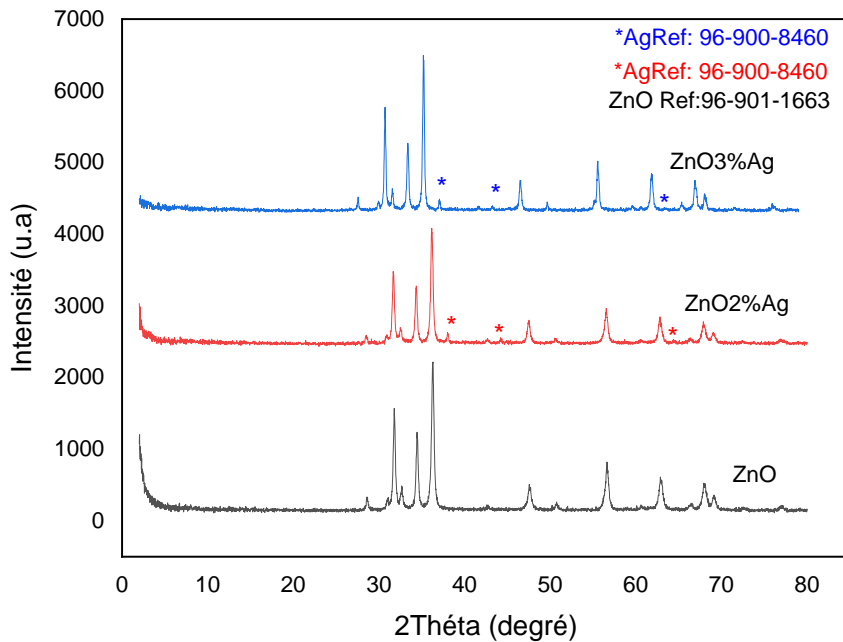


Figure II.5 : Spectre DRX de nanocomposites ZnO dopé par Ag calciné à 650°C

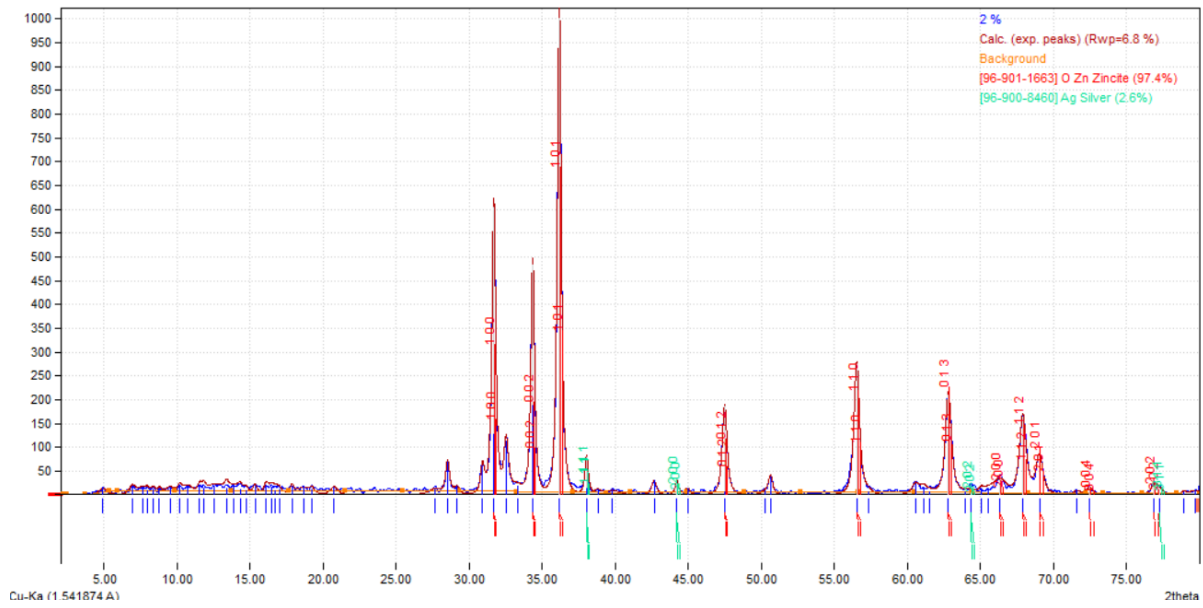


Figure II.6 : Diagramme affiné de la poudre de ZnO dopé 2% Ag (en utilisant le logiciel Match)

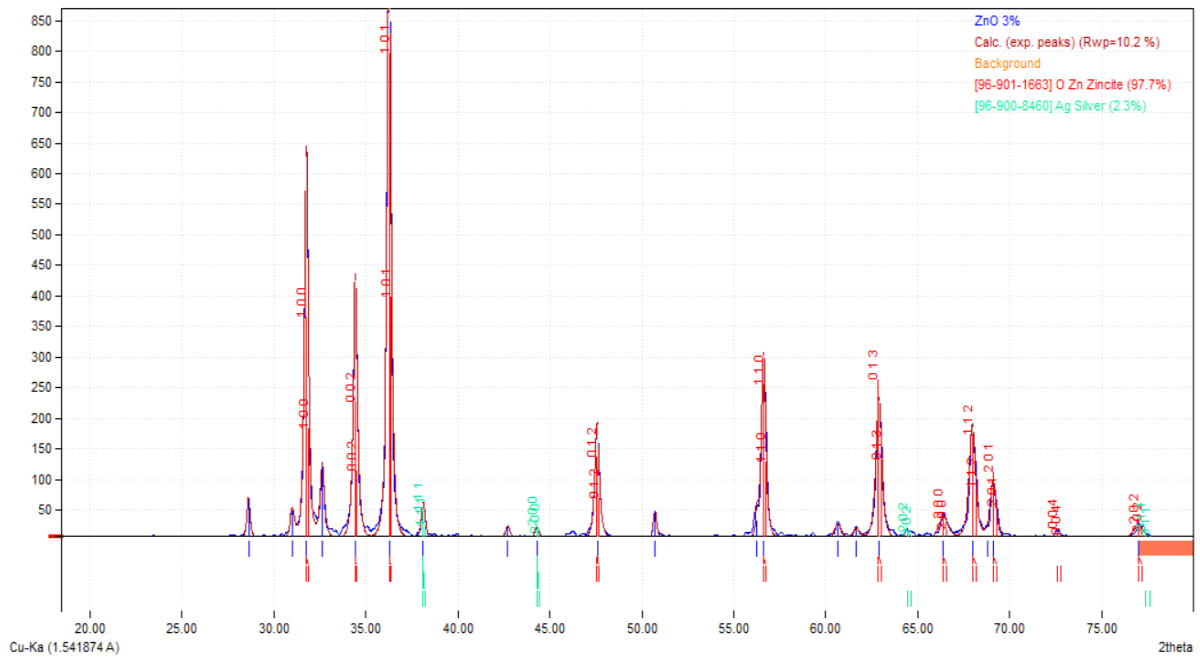
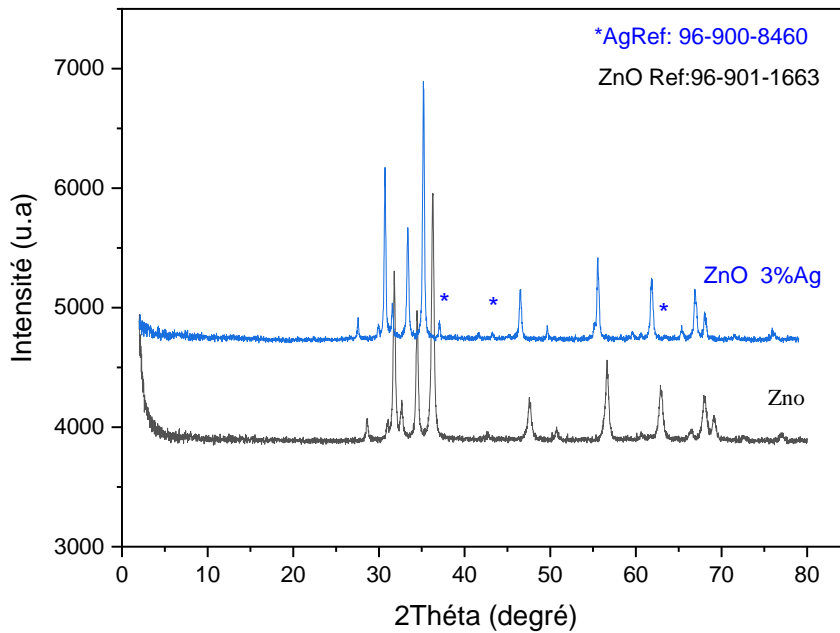


Figure II.7 : Diagramme affiné de la poudre de ZnO dopé 3% Ag (en utilisant le logiciel Match)



**Figure II.8 :** Déplacement des pics de diffraction des rayons X en raison de la contrainte de réseau induite par le dopage ionique Ag dans les nanocristaux de ZnO.

## II.5. Analyse optique par UV-Visible

La figure II.9 illustre les spectres d'absorption d'UV-Visible des NPs ZnO dopées par Ag et non dopées biosynthétisées. Les spectres montrent des bande, avec des maximum à 295,291 et 376 nm attribuée aux transitions d'excitons dans les NPs . Ces spectres peuvent également déterminer l'énergie de gap. L'énergie de gap  $E_g$  se déduit généralement au bord d'absorption, par analyse des spectres de ZnO dopé et non dopés. La méthode de Tauc et sont souvent utilisée pour déterminer l'énergie de gap.

- **Méthode de Tauc**

Pour obtenir la valeur de  $E_g$ , nous utilisons la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où :  $\alpha_0$  est une constante,

$E_g$  est l'énergie de gap et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption donné

par :

$$\alpha = 2.303 A/(2d) \quad (\text{Eq.II.3})$$

Où : ( $d$ ) est l'épaisseur de l'échantillon (de notre cas  $d$  de la cuve est : 1 cm)

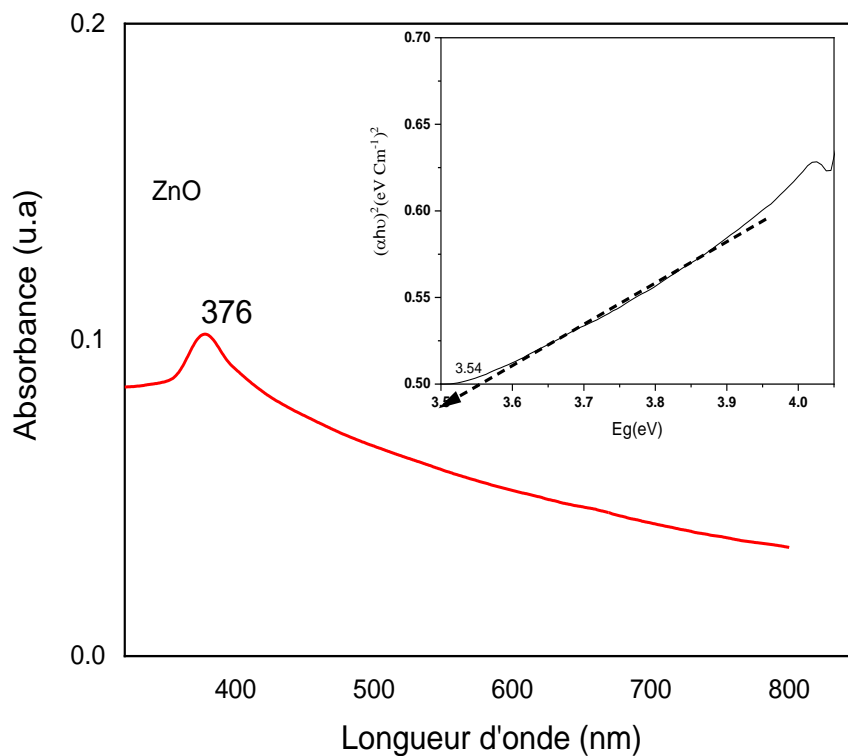
( $A$ ) est l'absorbance

$(h\nu)$  est l'énergie du photon d'où :

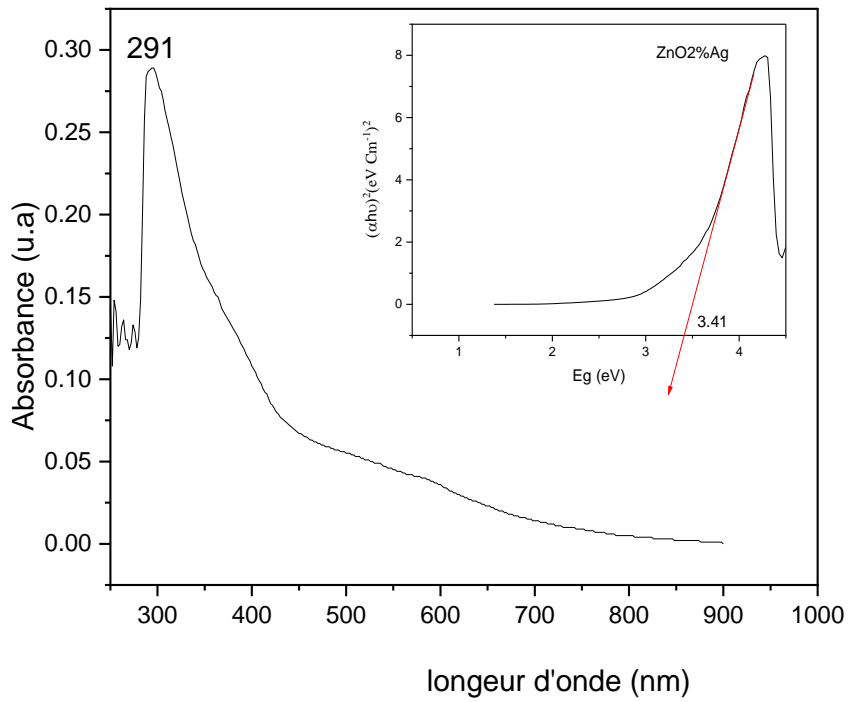
$$h\nu \text{ (eV)} = 1240 / (\lambda) \quad \text{(Eq.II.4)}$$

$\lambda$ : Longueur d'onde incidente (nm)

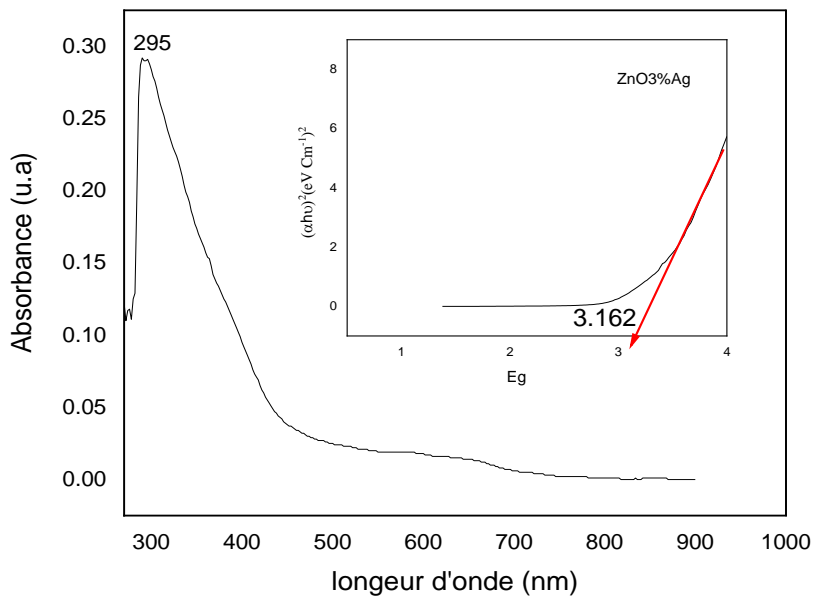
On trace un graphe de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à  $(h\nu)$  (Figure II.9 les courbes de Tauc) on obtient une ligne droite. dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite (le gap optique du semi-conducteur). Les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon en extrapolant la courbe jusqu'à  $(\alpha h\nu) = 0$  égale à 3.54 eV pour ZnO dopé a 3.41eV pour ZnO dopé a 2% par Ag et 3.16Ev pour ZnO dopé a 3% par Ag (la figure II.9). Pour le ZnO dopé par Ag on remarque qu'à mesure que la pourcentage de dopage en argent augmente, la bande interdite optique diminue ( Ag 2w% - 3,41 eV, Ag 3w% - 3,16 eV).



(A)



(B)



(C)

**Figure II.9 :** Spectres UV-Visible des oxydes et les courbes de Tauc (Energie de gap)  
*A : ZnO, B : ZnO dopé 2%Ag, C : ZnO dopé 3%Ag*

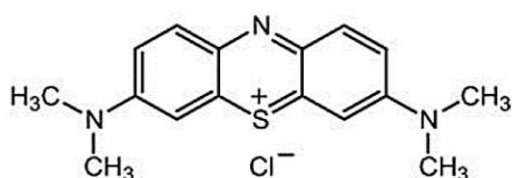


## Partie B : Etude des propriétés Photocatalytique

Nous avons étudié la photodégradation du colorant BM par les oxydes synthétisés utilisant une source de lumière Omnilux UV lamp 230W 25W, en évaluant de la concentration du colorant, de la quantité de catalyseur et le pH.

### II.6. Polluant organique étudié

Le modèle polluant, le Bleu de Méthylène BM (colorant cationique). Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités de colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques Bleu de Méthylène sont rassemblées dans le **tableau II.4**:



**Figure II.9:** Structure chimique de Bleu de méthylène

**Tableau II.4 :** Quelques caractéristiques du bleu de méthylène

Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse molaire	319.85
solubilité	50gL <sup>-1</sup> à 20°C dans l'eau
Masse volumique	0.79g/cm <sup>3</sup>
pH	5.9
Couleur	bleu
$\lambda_{\max}$ (nm)	665

#### II.6.1. Préparation des solutions de colorant

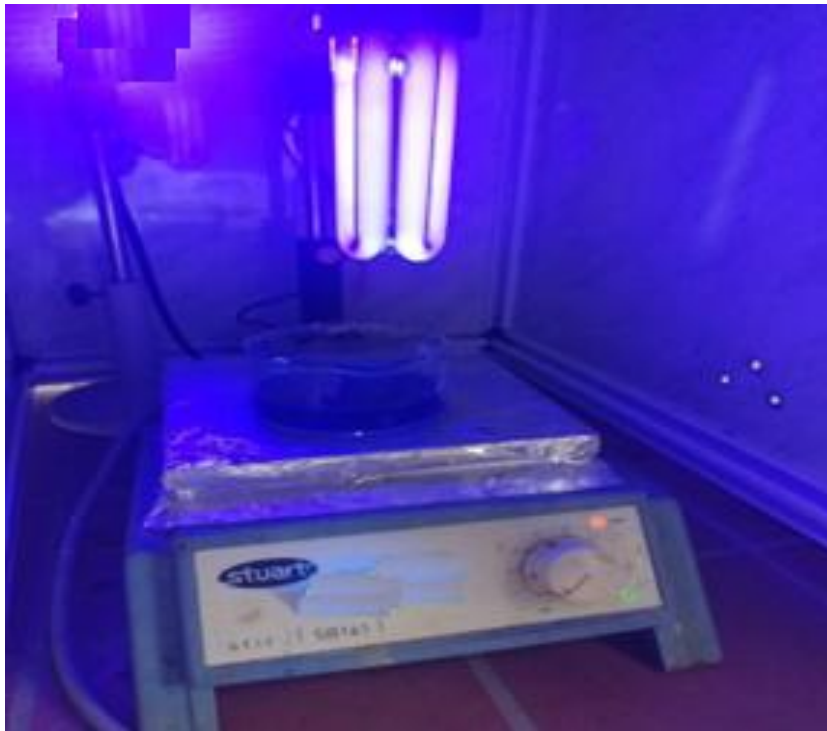
- ✓ **Solution mère :** une solution de colorant BM avec une concentration de 10<sup>-4</sup> mol/l a été préparée à partir d'une quantité de poudre de masse connue qui dissous dans un volume de l'eau distillée, sous l'effet d'agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale de colorant.
- ✓ **Solution fille :** à partir de la solution mère, nous avons préparé d'autres solutions filles a différentes concentrations par la dilution.

### II.7. Description du réacteur photocatalytique

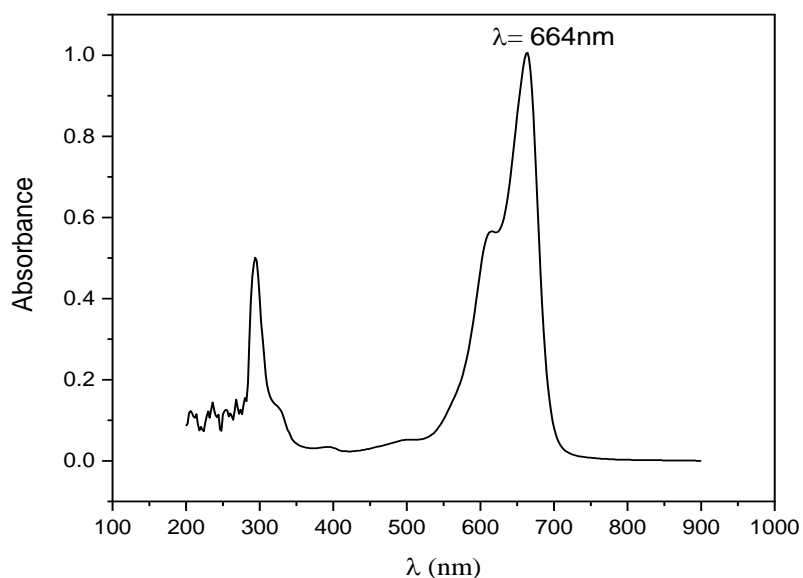
Le montage du réacteur photocatalytique utilisé pour l'ensemble des expériences de dégradation en phase aqueuse du colorant est composé d'une source lumineuse (Omnilux UV lamp 230W 25W) placée au centre et entourée d'un bécher contenant les solutions à traiter. L'agitation mécanique est assurée par un agitateur magnétique placé au-dessous du becher. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées au niveau du laboratoire de génie physique à l'aide d'un spectrophotomètre type Shimadzu 1650 UV/Visible.

- **Détermination de la longueur d'onde maximale**

Avant d'effectuer l'étude de dégradation de colorant BM nous avons fait l'analyse spectrale de ce composé par la spectrophotométrie UV-visible. Cette analyse a été faite à pH libre (pH=5.5) et en milieu dilué. Les spectres d'absorption UV-Visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un spectromètre. Elle montre l'existence de 2 bandes caractéristiques d'intensité variable, dont une bande intense est située à 664 nm (figure II.11).



**Figure II.10:** Montage de la dégradation de BM.



**Figure II.11** : Spectre d'absorption du colorant BM

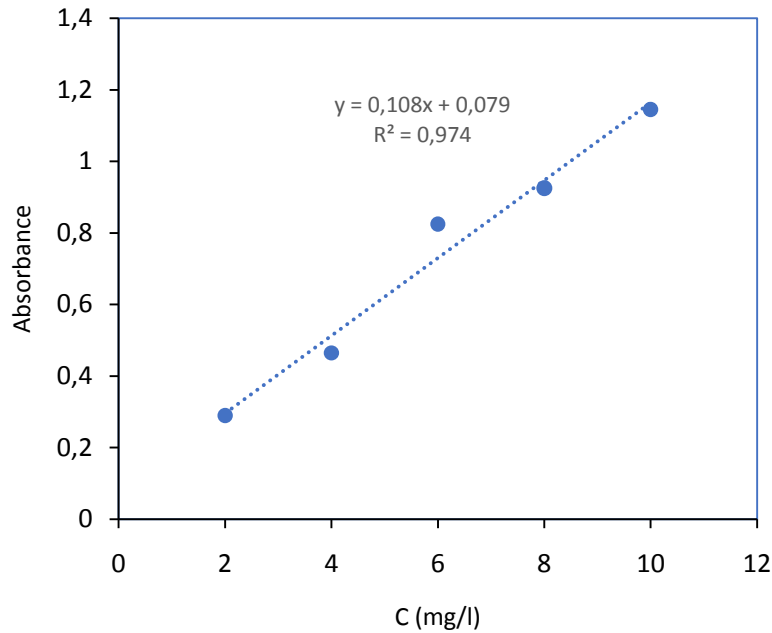
#### • Courbe d'étalonnage

L'étude cinétique de l'adsorption de BM sur les nanoparticules de l'oxyde de zinc nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage, qui nous aide à calculer les concentrations souhaitées. Pour tracer la courbe d'étalonnage de BM, une série de solutions de différentes concentrations a été préparé dans le domaine de concentration 2-10 mg/L. Les résultats illustrent dans le tableau suivant :

**Tableau II.5** : Les valeurs d'étalonnages de BM.

C (mg/l)	2	4	6	8	10
Absorbance	0.29	0.465	0.825	0.925	1.145

La courbe d'étalonnage qui montre les valeurs de l'absorbance en fonction de concentration de colorant BM est représenté sur la figure II.12. Nous remarquons que sur l'intervalle des concentrations étudiés, une bonne linéarité entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevée  $R^2 = 0.99747$  pour le BM, ce qui montre que la loi de Beer- Lambert est bien vérifiée.



**Figure II.12:** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

Le taux de la dégradation est calculé par la relation suivante

$$D\% = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) 100 \quad (\text{Eq.II.5})$$

$A_0$  : l'absorbance maximale qui correspond au temps zéro.

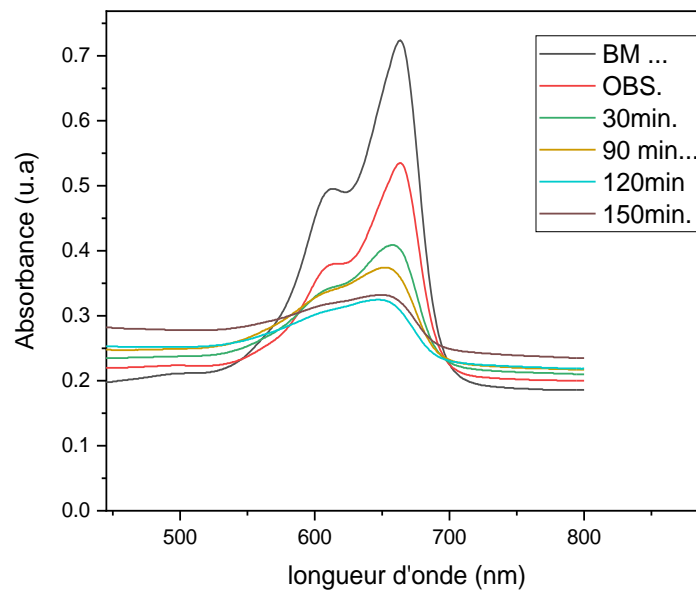
$A_t$  : l'absorbance maximale qui correspond aux différents temps d'irradiation.

## II.8. Protocole expérimental

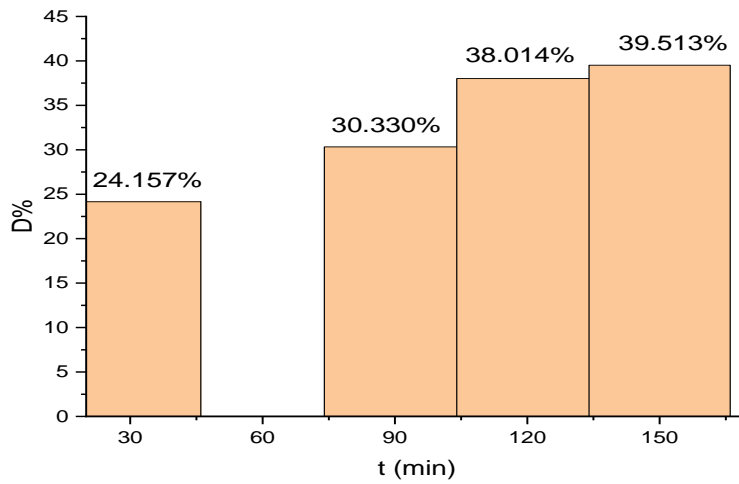
- Préparation des mélanges (colorant-photocatalyseur) dans un bécher.
- Agitation des des mélanges (colorant-photocatalyseur) dans l'obscurité pendant 30 mn pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- Faire un prélèvement et lancement de la dégradation photocatalytique en allumant la lampe de type (Omnilux UV lampe 230W 25W). Cette étape dure 180 min, un prélèvement est fait chaque 30min.
- les suspensions sont ensuite centrifugées pour séparer la matière solide.
- Les liquides récupérés après centrifugation sont analysés par spectroscopie UV-Visible pour déterminer par la suite les taux de dégradation.

## II.9. Etude de l'activité photocatalytique

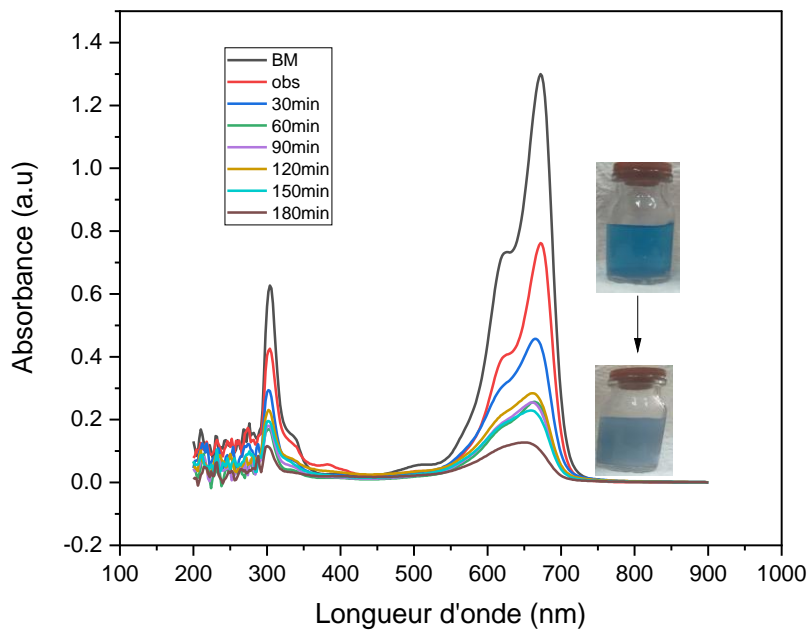
Les figures (II.13, II.15, II.17) présentent les spectres d'adsorption de ZnO et ZnO dopé par Ag à 2% et 3% pour la dégradation photocatalytique du BM. On remarque le degré de dégradation du BM augmente lorsque on dope le ZnO par Ag (figure II.14, II.16), le dopage par Ag crée des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du ZnO, facilitant ainsi la séparation des paires de électron-trou et le processus de transfert de charge interfacial pour une utilisation efficace des électrons de la bande de conduction pour une activité photocatalytique améliorée [6,7]. Les nanoparticules d'Ag agissent comme des pièges à l'électron sur le ZnO, en réduisant la recombinaison des charges et augmentant la production des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  responsables de l'oxydation du BM [8]. Les résultats montrent un taux de dégradation de BM par le ZnO qui est de 39.51% celui par le ZnO dopé à 2%Ag de 85.03% qui est supérieur a celui du ZnO dopé à 3%Ag (62.24%).



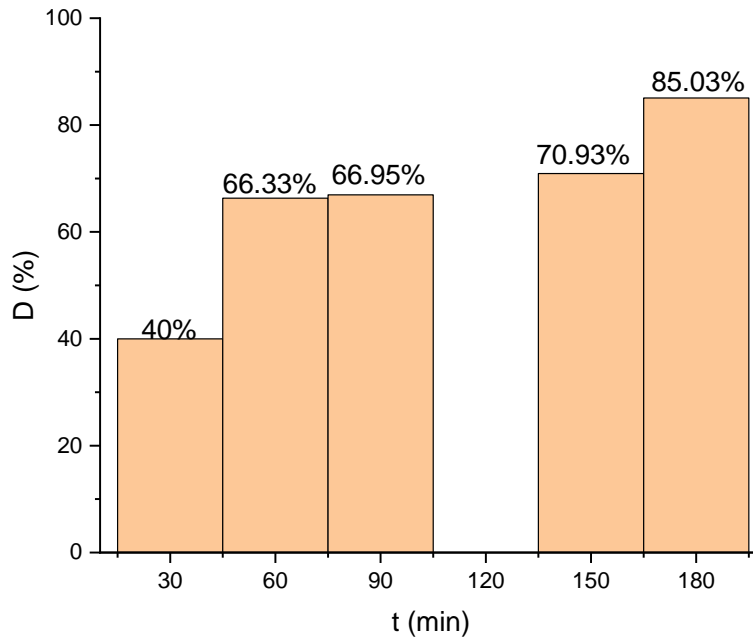
**Figure II.13** : Spectre d'adsorption de ZnO, [BM]=10mg/L, catalyseur=5mg/L



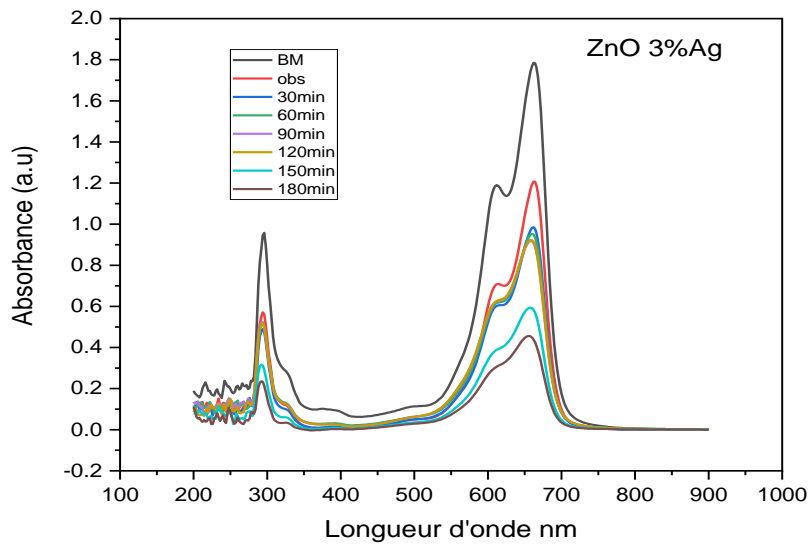
**Figure II.14** :Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation de ZnO, [BM]=10mg/L, catalyseur=5mg/L



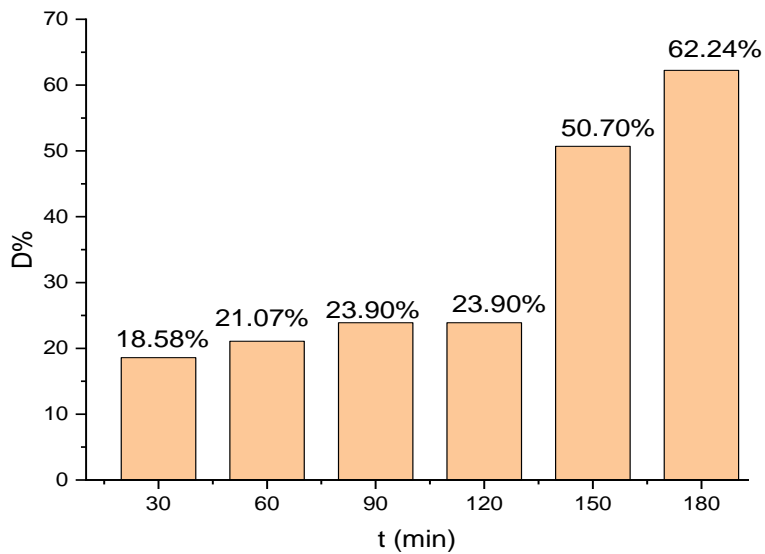
**Figure II.15** :Spectre d'adsorption de ZnO 2% Ag, [BM]=10mg/L, catalyseur=5mg/L



**Figure II.16** : Taux de dégradation du RC en fonction du temps d'irradiation de ZnO 2% Ag, [BM]=10mg/L,  $m_{ZnO\ 2\%Ag}$  =5mg/L



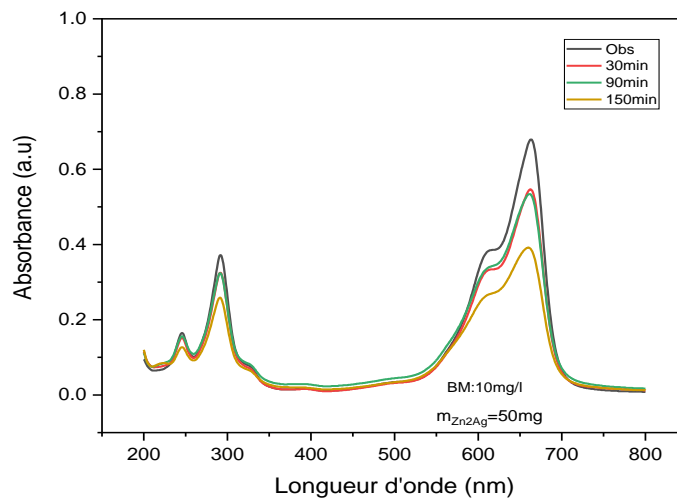
**Figure II.17** : Spectre d'adsorption de ZnO 3% Ag, [BM]=10mg/L,  $C_{catalyseur}$  =5mg/L



**Figure I8 :.11** :Taux de dégradation du RC en fonction du temps d’irradiation de ZnO3%Ag, [BM]=10mg/L, catalyseur=5mg/L

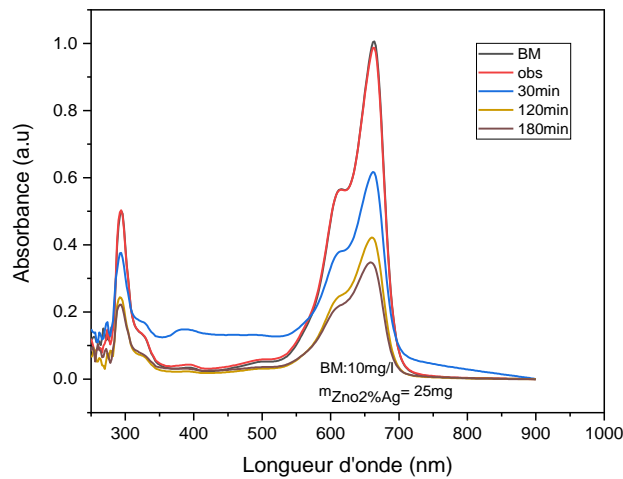
### II.9.1. Effet de la masse du catalyseur

L’effet de la quantité de catalyseur sur la dégradation photocatalytique du BM a été étudiée en faisant varier la quantité de ZnO dopé à 2%Ag, de 50mg à 25mg avec une solution de BM de concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> à PH naturel (figure (II.19, II.20)). Le degré de dégradation de BM augmente avec la diminution de la quantité du catalyseur cela peut être du a la grande quantité du photocatalyseur qui réduit la pénétration de la lumière sur les sites actifs ce qui diminue l’efficacité de la photodégradation

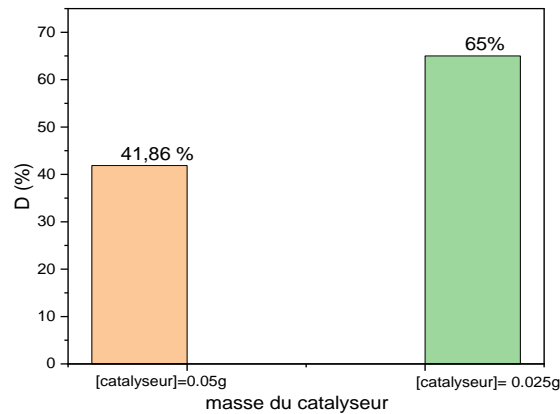


**Figure II.19** : Spectre d’adsorption de ZnO2%Ag, [BM]=10mg/L, c<sub>ZnO2%Ag</sub>=50mg





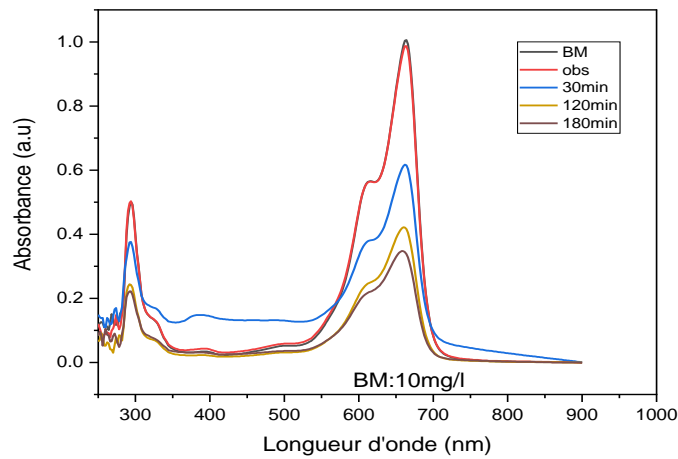
**Figure II.20 :** Spectre d'adsorption de ZnO2%Ag, [BM]=10mg/L,  $c_{\text{ZnO}2\% \text{Ag}}=25\text{mg}$



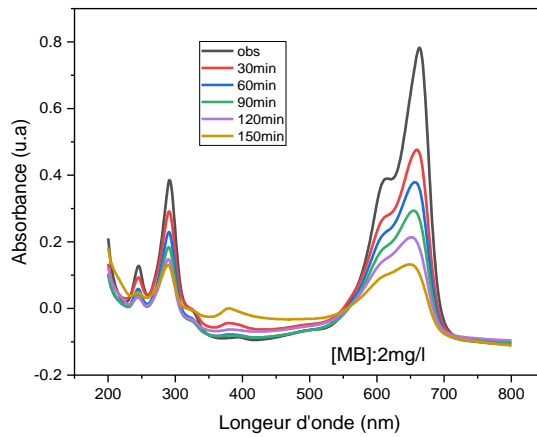
**Figure II.21 :** Effet de la masse du catalyseur ZnO2%Ag, [BM]=10mg/l

### II.9.2. Effet de la concentration de BM

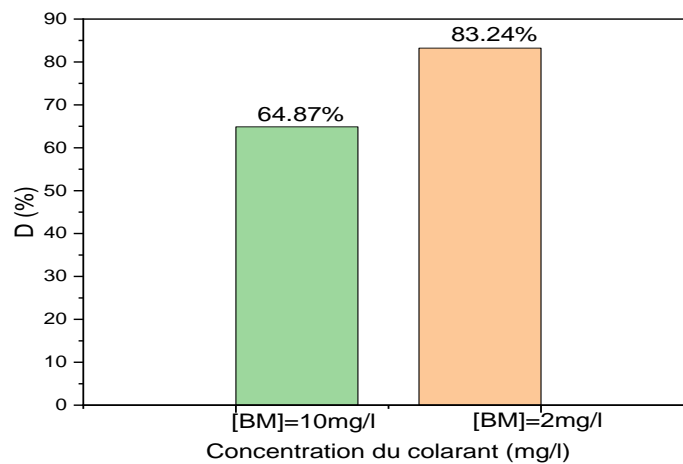
L'effet de variation concentration initiale du BM sur la dégradation photocatalytique sous irradiations UV en présence de à 25mg de ZnO dopé à 2%Ag et volume  $V=50\text{ml}$  est montré sur la figure (II.22, II.23) On remarque que le degré de dégradation de BM diminue lorsque la concentration de BM augmente (figure II.24) en utilisant le ZnO2%Ag. La concentration plus élevée de BM peut saturer les sites actifs du photocatalyseurs réduisant ainsi l'efficacité de la dégradation.



**Figure II.22:** Spectre d'adsorption de  $ZnO_2\%Ag$ ,  $m_{ZnO_2\%Ag}=25mg$  sur la photodégradation de ,  $[BM]=10mg/L$



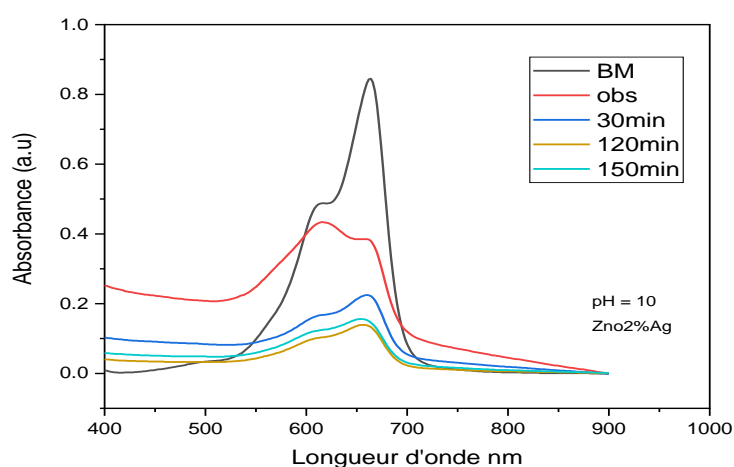
**Figure II.23:** Spectre d'adsorption de  $ZnO_2\%Ag$ ,  $m_{ZnO_2\%Ag}=25mg$  sur la photodégradation de ,  $[BM]=2mg/L$



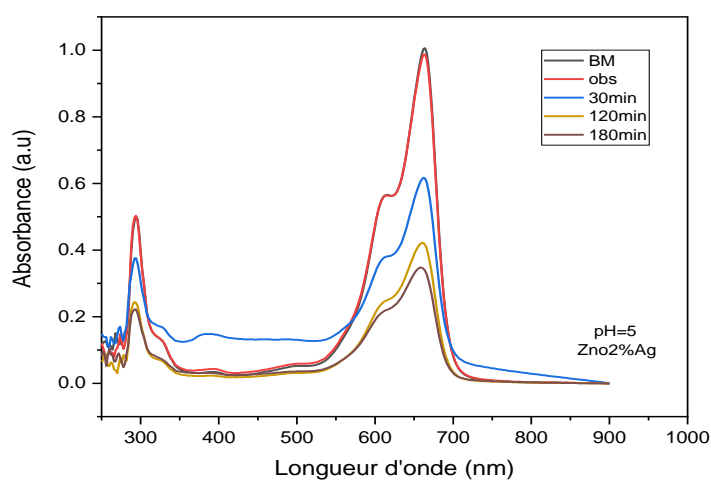
**Figure II.24 :** Effet de la concentration du colorant BM,  $m_{ZnO_2\%Ag}=25mg$  sur la photodégradation de BM

### II.9.3. Effet du pH

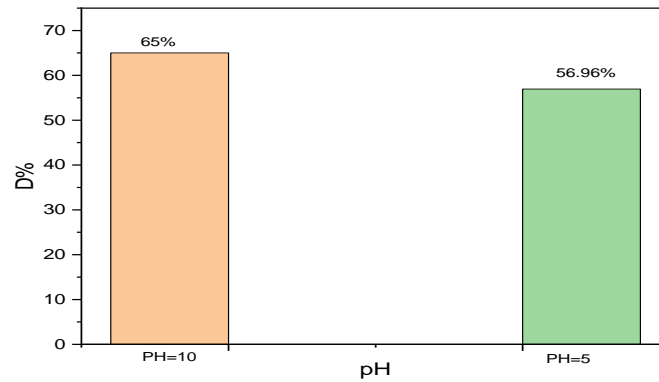
L'effet du PH sur L'effet de variation concentration initiale du BM sur la dégradation photocatalytique sous irradiations UV en présence ZnO dopé à 2% Ag (figure (II.24, II.25)). On remarque que le degré de dégradation augmente avec l'augmentation du pH. Donc cette augmentation du pH favorise la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui sont essentiel a la dégradation du colorant.



**Figure II.24:** Spectre d'adsorption de  $\text{ZnO}2\%\text{Ag}$ ,  $m_{\text{ZnO}2\%\text{Ag}}=25\text{mg}$  sur la photodégradation de BM,  $[\text{BM}]=10\text{mg/L}$   $\text{pH}=10$



**Figure II.25:** Spectre d'adsorption de  $\text{ZnO}2\%\text{Ag}$ ,  $m_{\text{ZnO}2\%\text{Ag}}=25\text{mg}$  sur la photodégradation de BM,  $[\text{BM}]=10\text{mg/L}$   $\text{pH}=5$



**Figure II.26:** Effet du pH ZnO2% Ag, [BM]=10mg/l  $c_{\text{catalyseur}}=25\text{mg}$

## II.10. Conclusion

Les nano particule ZnO et ZnO dopé à Ag ont été synthèse en présence l'extrait aqueux d'écorces de melon permettent d'obtenir des nano particule moins toxique.

Les résultats de DRX et IR ont montré que les nanoparticules de ZnO et ZnO dopé à Ag ont été synthétisées avec succès.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Abdulaziz, A., Al-Askar., Amr, H., Hashem., Nadeem, I., Elhussieny., Ebrahim, Saied. (2023). Green Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Pluchea indica* Leaf Extract: Antimicrobial and Photocatalytic Activities. *Molecules*, doi: 10.3390/molecules28124679
- [2] Z., Seba, Keskin., U., Açıkel. (2023). Biosynthesis, Characterization and Antioxidant Properties of ZnO Nanoparticles Using *Punica Granatum* Peel Extract as Reducing Agent. *Cumhuriyet Science Journal*, doi: 10.17776/csj.1223357
- [3].Shah, et al. **4**, 1 (2013), Enhanced bioactivity of Ag/ZnO nanorods – A comparative antibacterial study (Sbds), *J. Nanomed. Nanotechnol.*
- [4]. Yong-Won Song, et al. **20**, 275606 (2009)., Physically processed Ag-doped ZnO nanowires for all-ZnO p-n diodes, *Nanotechnology*.
- [5] G. Bergeret, P , (1997), p. 439 Ozinger and J.Weitkamp(eds), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH, Weinheim.
- [6]. O. A. Yildirim, et al., **96**, 766 (2013, Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO:Ag) nanoparticles: structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of the American Ceramic Society*
- [7]. R. Chen, et al., **22**, 105706 (2011), Microstructure and optical properties of Ag-doped ZnO nanostructures prepared by a wet oxidation doping process, *Nanotechnology*
- [8] S.HAMMAMI, (2008), Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée ;Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat Géomatériaux, Univ.Paris-Est.



*Conclusion*

*Générale*

## *CONCLUSION GENERALE*

L'objectif de ce travail est de biosynthétiser (synthèse verte) en utilisant l'extrait aqueux d'écorce de melon, l'oxyde de zinc pur et dopé par l'argent qui présente une activité photocatalytique pour dégrader le colorant bleu de méthylène.

En première étape : on a préparé des nanoparticules ZnO pur et dopé à Ag par la biosynthèse en utilisant l'extrait aqueux des écorces de melon par le procédé de coprécipitation.

Les mesures de DRX ont montré que les trois oxydes : ZnO, ZnO 2% Ag et ZnO 3% Ag sont cristallisés dans une structure hexagonale Wurtzite avec un groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc. La taille moyenne des cristallites est comprise entre 26.69-37.96 nm, ces résultats correspondent à ceux de la littérature notamment avec l'extrait des feuilles de Rosmarinus Officinalis.

Les résultats de DRX et IR ont montré que les nanoparticules de ZnO et ZnO dopés à Ag ont été synthétisées avec succès.

À partir des spectres d'absorption UV-Visible, il est identifié que la bande interdite (le Gap) des nanoparticules ZnO dopé à Ag diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage en Ag.

D'après les résultats de dégradation de BM obtenus, on a remarqué que les nanoparticules de ZnO ont montré une activité photocatalytique moyenne de 39.51%. Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de ZnO, un dopage par Ag à la surface a été réalisé par deux pourcentages où de nouvelles nanoparticules ont été obtenues (2% Ag-ZnO, 3% Ag-ZnO). Ces nanoparticules ont montré une activité photocatalytique plus élevée du colorant de 85,03% pour ZnO 2% Ag et 62,24% pour ZnO 3% Ag.

Le dopage de ZnO par 3% Ag a entraîné un taux de dégradation de BM inférieur à celui de ZnO dopé à 2% Ag. Ce résultat peut s'expliquer par des variations dans les propriétés catalytiques induites par les différentes concentrations d'argent dopé. Des études ont montré que la concentration de dopant peut influencer significativement l'efficacité du matériau dopé. Ainsi, la concentration de 2% Ag a pu favoriser une réactivité plus élevée pour la dégradation du BM par rapport à 3% Ag.





# Annexe

## Match! Phase Analysis Report

Sample: 2 %

### Sample Data

File name 2 %\_Theta\_2-Theta.raw  
File path C:/Users/Dell/Documents/Masters20232024/CHAIMA/ZnO2% Ag DRX  
Data collected mai 13, 2024 11:02:23  
Data range 2.010° - 79.990°  
Original data range 2.010° - 79.990°  
Number of points 3900  
Step size 0.020  
Rietveld refinement converged No  
Alpha2 subtracted No  
Background subtr. Yes  
Data smoothed Yes  
Radiation X-rays  
Wavelength 1.541874 Å

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	97.4	Zincite	O Zn
B	2.6	Silver	Ag
	20.7	Unidentified peak area	

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

### A: Zincite (97.4 %)\*

Formula sum O Zn  
Entry number 96-901-1663  
Figure-of-Merit (FoM) 0.786084\*  
Total number of peaks 58  
Peaks in range 22  
Peaks matched 21  
Intensity scale factor 0.69  
2theta correction 0.109°  
Space group P 63 m c  
Crystal system hexagonal  
Unit cell a= 3.2490 Å c= 5.2070 Å  
I/Ic 7.17 (Source: Unknown)  
Calc. density 5.678 g/cm<sup>3</sup>  
Reference Xu Y. N., Ching W. Y., "Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals", Physical Review B **48**, 4335-4351 (1993)

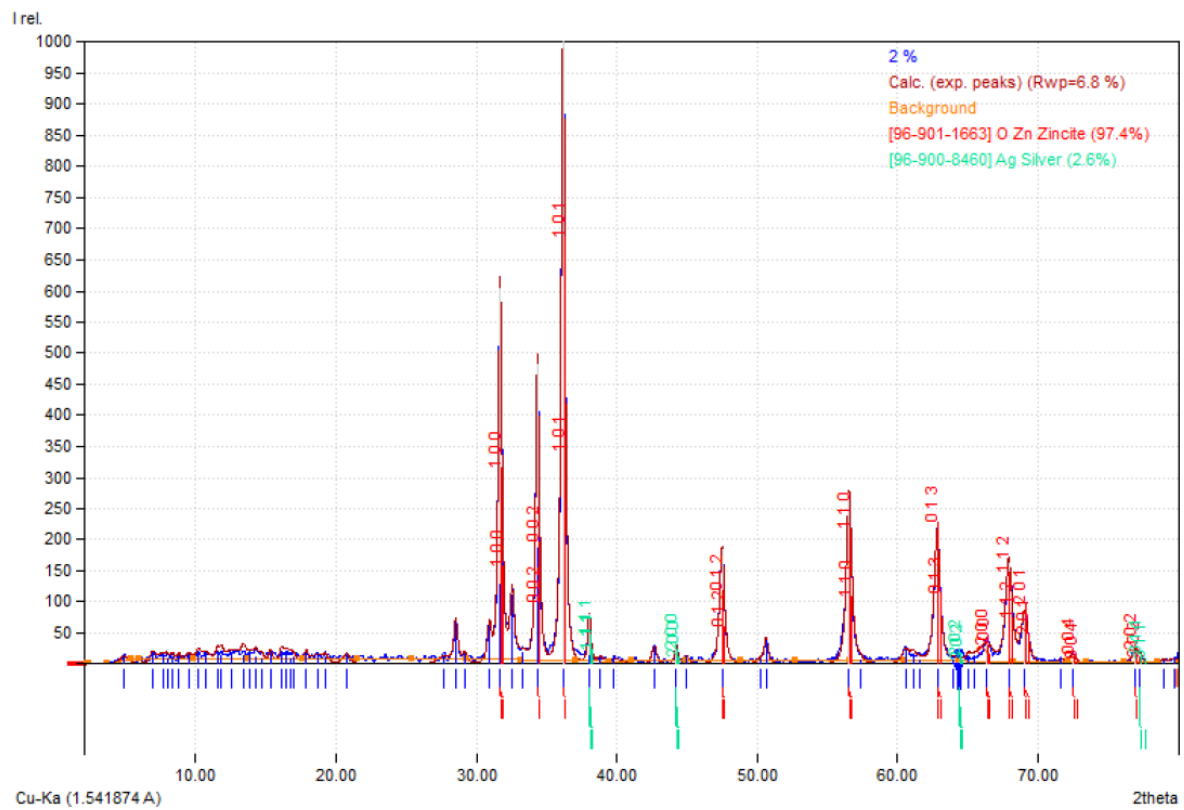
Formula sum Ag  
Entry number 96-900-8460  
Figure-of-Merit (FoM) 0.589590\*  
Total number of peaks 20  
Peaks in range 8  
Peaks matched 7  
Intensity scale factor 0.05  
2theta correction 0.114°  
Space group F m -3 m  
Crystal system cubic  
Unit cell a= 4.0862 Å  
I/Ic 18.19  
Calc. density 10.501 g/cm<sup>3</sup>  
Reference Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New YorkCubic closest packed, ccp, structure", Crystal Structures **1**, 7-83 (1963)

(\*2theta values have been shifted internally for the calculation of the amounts, the intensity scaling factors as well as the figure-of-merit (FoM), due to the active search-match option 'Automatic zero point adaption'.

## Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0 (peak height)	Counts (peak area)	FWHM	Matched
1	4.91	18.0009	12.67	19.00	0.6987	
2	6.94	12.7431	17.78	19.24	0.5044	
3	7.63	11.5835	14.46	23.91	0.7703	
4	7.96	11.1057	7.50	5.15	0.3200	
5	8.35	10.5874	12.10	8.31	0.3200	
6	8.78	10.0747	11.36	7.80	0.3200	
7	9.50	9.3053	14.38	27.00	0.8749	
8	10.18	8.6879	14.68	10.08	0.3200	
9	10.71	8.2638	16.39	28.52	0.8113	

10	11.54	7.6692	15.89	10.91	0.3200	
11	11.82	7.4870	14.51	9.96	0.3200	
12	12.55	7.0549	18.69	55.34	1.3797	
13	13.38	6.6162	13.12	9.01	0.3200	
14	13.84	6.4003	15.76	48.85	1.4448	
15	14.30	6.1946	11.67	10.24	0.4090	
16	14.71	6.0232	9.24	6.34	0.3200	
17	15.32	5.7819	17.82	12.24	0.3200	
18	16.09	5.5093	17.18	11.79	0.3200	
19	16.44	5.3907	16.23	21.45	0.6161	
20	16.72	5.3018	7.46	8.70	0.5438	
21	16.98	5.2229	10.13	8.72	0.4011	
22	17.86	4.9656	16.40	11.26	0.3200	
23	18.65	4.7583	14.88	35.96	1.1263	
24	19.22	4.6147	10.64	7.31	0.3200	
25	20.75	4.2818	16.14	20.67	0.5969	
26	27.66	3.2252	11.96	27.28	1.0631	
27	28.52	3.1293	67.98	47.18	0.3235	
28	29.16	3.0628	15.64	14.24	0.4245	
29	30.91	2.8927	60.02	43.13	0.3349	
30	31.69	2.8239	604.21	394.13	0.3040	A
31	32.54	2.7521	111.51	86.63	0.3621	
32	33.28	2.6919	18.31	36.33	0.9251	
33	34.35	2.6107	482.80	310.92	0.3001	A
34	36.18	2.4827	1000.00	688.25	0.3208	A
35	38.04	2.3657	78.53	46.01	0.2731	B
36	38.81	2.3204	9.29	9.42	0.4726	
37	39.81	2.2643	8.88	21.49	1.1283	
38	42.66	2.1193	29.68	25.32	0.3976	
39	44.23	2.0479	28.94	17.55	0.2826	B
40	44.95	2.0167	13.37	11.42	0.3982	
41	47.50	1.9143	184.70	158.27	0.3994	A
42	50.26	1.8153	7.33	10.87	0.6909	
43	50.63	1.8029	37.93	25.86	0.3178	
44	56.55	1.6276	273.77	261.31	0.4449	A
45	57.36	1.6064	6.63	6.99	0.4912	
46	60.57	1.5287	22.64	28.97	0.5965	
47	61.10	1.5166	14.65	15.08	0.4800	
48	61.53	1.5070	7.22	10.72	0.6917	
50	63.99	1.4550	5.90	9.15	0.7224	
51	64.37	1.4474	4.51	7.76	0.8020	B
52	65.05	1.4339	7.53	5.17	0.3200	
53	65.51	1.4250	10.19	24.47	1.1188	
54	66.35	1.4088	30.10	66.72	1.0330	A
55	67.91	1.3802	163.11	183.76	0.5251	A
56	69.04	1.3603	80.47	97.52	0.5648	A
57	71.61	1.3177	7.84	8.56	0.5093	
58	72.45	1.3045	14.56	18.56	0.5944	A
59	76.91	1.2396	18.53	21.35	0.5371	A
60	77.25	1.2351	10.95	14.36	0.6117	A,B
61	78.94	1.2127	6.22	3.94	0.2954	
62	79.75	1.2025	8.91	22.40	1.1711	



## Résumé

Les nanoparticules de ZnO pures et dopées à Ag ont été biosynthétisées par la méthode co-précipitation en utilisant l'extrait aqueux des écorces de melon. Ces nanoparticules ont été appliquées en photocatalyse pour la dégradation de bleu de méthylène. Les résultats de spectroscopie Infrarouge montrent que les échantillons présentent les principales bandes d'absorption caractéristiques de ZnO. Les caractéristiques structurales ont été examinées par diffraction des rayons X démontrant que les échantillons ont une structure hexagonale. L'efficacité photocatalytique du nanomatériau biosynthétisé vis-à-vis de la photodégradation du BM montre une dégradation maximale de 85.03 % de colorant d, pour une durée optimale de 180 minutes sous l'irradiation d'une source lumineuse (Omnilux UV lamp 230V 25W) avec ZnO 2% Ag

**Mots clés:** Synthèse verte, ZnO, dopage, Photocatalyse.

## Abstract

ZnO and Ag-doped ZnO nanoparticles were biosynthesized by the co-precipitation method using the aqueous extract of melon peel. These nanoparticles were applied in photocatalysis for the degradation of methylene blue. The Infrared spectroscopy results show that the samples present the main absorption bands characteristic of ZnO. The structural characteristics were examined by X-ray diffraction demonstrating that the samples have a hexagonal structure. The photocatalytic efficiency of the biosynthesized nanomaterial with respect to the photodegradation of MB shows a maximum degradation of 85.03% of dye of 10 mg/L, for an optimal duration of 180 minutes under the irradiation of a light source (Omnilux UV lamp 230W 25W) with ZnO 2% Ag

**Keywords:** Green synthesis, ZnO, doping, Photocatalysis.

## ملخص

تم تصنيع الجسيمات النانوية ZnO و Ag-doped ZnO بطريقة حيوية بواسطة طريقة الترسيب المشترك باستخدام المستخلص المائي لقشر البطيخ. تم تطبيق هذه الجسيمات النانوية في التحفيز الضوئي لتحلل أزرق الميثيلين. أظهرت نتائج التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء أن العينات تمثل نطاقات الامتصاص الرئيسية المميزة لأكسيد الزنك. تم فحص الخصائص التركيبية بواسطة حيود الأشعة السينية مما يدل على أن العينات لها بنية سداسية. تُظهر كفاءة التحفيز الضوئي للمادة النانوية المُصنَّعة حيويًا فيما يتعلق بالتحلل الضوئي لـ MB الحد الأقصى من التحلل بنسبة 85.03% من الصبغة البالغة 10 مجم/لتر، لمدة مثالية تبلغ 180 دقيقة تحت إشعاع مصدر الضوء (مصباح Omnilux UV 230W 25W) مع أكسيد الزنك 2% Ag

## الكلمات المفتاحية

، المنشطات، التحفيز الضوئي ZnO التخليق الأخضر، :