

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 :

Mr. Benaouda Abderrahmen Djilali

Pour obtenir le diplôme de

## Master

Filière : Chimie

Spécialité: chimie organique

Sujet :

Etude de l'effet de la curcumine sur les propriétés photocatalytiques de ZnO  
vis-à-vis d'un polluant organique

Soutenu le : 08/07/2021

Devant le jury:

Mr. DAHO BOUABDELLA	Président	MCB	UNIV -Tiaret
M <sup>lle</sup> . KEBIR-MEDJHOUDA AOUALI ZOHRA	Examinatrice	MCB	UNIV -Tiaret
Pr. BASSAID SALAH	Encadreur	Pr	UNIV .Tiaret
Pr. DEHBI ABDELKADER	Co-encadreur	Pr	UNIV .Tiaret

Membre invité

M <sup>me</sup> . BOUAZZA ASMA	Invitée	UNV-Tiaret
--------------------------------	---------	------------

Année universitaire 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# *Remerciements*

- Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de Génie Physique de la faculté des sciences de la matière de l'université IBN KHALDOUN - Tiaret-.
- Je remercie tout d'abord **LE DIEU** tout-puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, la force, le courage et la puissance pour pouvoir surmonter les moments difficiles, et atteindre mes objectifs et sans lesquels mon projet n'aurait pas pu voir la lumière du jour.
- Je tiens à exprimer ma sincère appréciation et gratitude envers mon encadreur **Mr. BASSAID.S** pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance qui m'a été accordée. En plus, son intuition et sa passion pour la science ont m'inspiré et ont enrichi mon esprit scientifique.
- J'exprime ma gratitude à mon Co-encadreur **Mr. DEHBLA** de m'avoir accordé son temps et partagé ses connaissances.
- Je tiens également à remercier **Mr. DAHO.B** d'avoir accepté de présider le jury de mon projet de fin d'études. Je souhaite aussi adresser mes plus vifs remerciements à **M<sup>lle</sup>. KEBIR-MEDJHOUDA.A** pour avoir voulu examiner ce travail.
- Mes plus vifs remerciements vont à **M<sup>me</sup>. BOUAZZA.A** pour sa disponibilité, sa précieuse aide, ses encouragements et les conseils scientifiques qu'elle m'a donné.
- Mon respect va à **M<sup>lle</sup>. BENZERROUK.K** technicienne du laboratoire de génie physique pour son aide, sa patience et sa bonne maniabilité avec moi.
- En fin, je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci aussi à tous ceux que j'ai pu oublier.

# *Dédicace*

*A ma chère mère,*

*A la mémoire de mon père (que dieu aie son âme) ,*

*A mes sœurs et mon frère,*

*A tous les membres de ma famille,*

*A tous mes professeurs,*

*A tous mes collègues,*

*Et amis pour leurs conseils et leur soutien, surtout*

*Ould.hamadouche. ☺,*

*A tous ceux qui me sont chers,*

*Avec toute mon affection et mon amour,*

*Je leur dédie ce modeste travail...*

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I Chapitre I.....</b>	<b>3</b>
I.1 Curcumine .....	3
I.1.1 Introduction.....	3
I.1.2 Histoire.....	3
I.1.3 Définition de la curcumine.....	4
I.1.4 Origines.....	5
I.1.5 Les principaux composés de la curcumine .....	5
I.1.6 Le curcuma en cuisine.....	6
I.1.7 Curcuma utilisé en industrie .....	7
I.1.8 Structure de la curcumine : interactions intermoléculaires.....	8
I.1.9 Propriétés physico-chimiques .....	8
I.1.9.1 Capacités de donneur et accepteur de liaisons Hydrogène.....	9
I.1.9.2 Solubilité et coefficient de partage (log P).....	10
I.1.9.3 Solubilité de la Curcumine .....	10
I.1.9.4 Dégradations photochimiques de la curcumine.....	10
I.1.9.5 Dégradations chimiques de la curcumine.....	11
I.2 L'Oxyde de zinc .....	12
I.2.1 Introduction.....	12
I.2.2 Définition .....	12
I.2.3 Bref historique : .....	13
I.2.4 Propriétés de l'oxyde de Zinc : .....	14
I.2.4.1 Propriétés physiques :.....	14
I.2.4.2 Propriétés chimiques.....	14
I.2.4.3 Propriétés photocatalytiques.....	15
I.2.4.4 Propriétés optiques .....	15
I.2.4.5 Propriétés électriques.....	16
I.3 Généralités sur les colorants .....	17
I.3.1 Introduction :.....	17
I.3.2 Définitions.....	17
I.3.3 Classification des colorants.....	18

I.3.4	Classification tinctoriale .....	18
I.3.4.1	Colorants acides ou anioniques .....	19
I.3.4.2	Colorants basiques ou cationiques.....	19
I.3.4.3	Colorants directs .....	19
I.3.4.4	Colorants au soufre .....	19
I.3.4.5	Colorants réactifs .....	20
I.3.5	Toxicité des colorants de synthèse.....	20
I.4	Bleu de méthylène .....	20
I.4.1	Définition .....	20
I.4.2	Utilisation du bleu de méthylène .....	21
I.4.3	Toxicité du bleu de méthylène .....	22
I.5	La photocatalyse hétérogène .....	23
I.5.1	Introduction.....	23
I.5.2	Principe et mécanisme de la photocatalyse.....	23
I.5.3	Principaux paramètres influençant la photocatalyse.....	24
I.5.4	L'oxygène .....	24
I.5.5	La température .....	25
I.5.6	Le pH .....	25
I.5.7	Le flux lumineux.....	25
I.6	L'adsorption.....	25
I.6.1	Introduction.....	25
I.6.2	Définition .....	26
I.6.3	Types d'adsorption.....	26
I.6.3.1	Adsorption physique « La physisorption ».....	26
I.6.3.2	Adsorption chimique « la chimisorption » .....	26
I.6.3.3	Adsorbants Naturels .....	27
I.6.4	Classification des isothermes d'adsorption.....	28
I.6.5	Facteurs influençant l'adsorption.....	29
I.7	Références .....	30
<b>II</b>	<b>Chapitre II.....</b>	<b>35</b>
II.1	Synthèse du nano composite (ZnO/x%curcumine) .....	35
II.2	Protocole de Synthèses du nano composite.....	35
II.3	Caractérisation des produits.....	36

II.3.1	Introduction :	36
II.3.2	Spectroscopie infrarouge (IR)	37
II.3.2.1	Principe	37
II.3.2.2	Théorie classique des interactions vibrationnelles	38
II.3.2.3	Les modes de vibration	39
II.3.2.4	Préparation de pastille des nanocomposite (ZnO/x%curcumine)	39
II.3.3	Spectroscopie UV-Visible	40
II.3.3.1	Principe	40
II.3.3.2	Spectre électronique	40
II.3.3.3	L'analyse UV-visible	42
II.3.4	Diffraction des rayons X (XRD)	43
II.3.4.1	Principe	43
II.3.4.2	L'analyse par diffraction des rayons X	44
II.4	Evaluation photocatalytique de BM sur les nano composites ZnO/x% curcumine..	45
II.5	Evaluation photocatalytique de BM sur le nano composites ZnO/5% curcumin à l'abri de l'air	46
II.6	Evaluation photocatalytique de BM sur le nano composites ZnO/5% curcumin sans agitation	47
II.7	Références	48
<b>III</b>	<b>Chapitre III</b>	<b>49</b>
III.1	Etude par spectroscopie infra rouge a transformée de fourrier (IR-TF) :	49
	400 cm <sup>-1</sup>	50
	La liaison Zn-O	50
III.2	Caractérisation par DRX	50
III.3	Caractérisation optique par UV-Visible :	51
III.4	Evaluation photocatalytique	53
III.4.1	Etalonnage des solutions	53
III.4.2	La nature réelle du procédé photocatalytique	55
III.4.3	Etude de l'élimination de bleu de méthylène	56
III.4.4	Effet de quelques paramètres physico-chimiques sur la dégradation Photocatalytique	59
III.4.4.1	L'effet de l'agitation	59
III.4.4.2	L'effet de l'air (O <sub>2</sub> )	61
III.5	Références	64

**Conclusion générale .....65**

**Résumé**

# Liste de figures

## Chapitre I

[Figure I.1 :Structure de la curcumine] .....	4
[Figure I.2 :Aspect général de la curcumine [6]] .....	4
[ Figure I.3 : Structure de la curcumine et de ses principaux dérivés. [7]] .....	5
[Figure I.4 : Les pigments curcuminoïdes responsables de la couleur jaune foncée du curcuma[12]] .....	7
Figure I.5 Les différentes formes céto-énoliques de la curcumine et les liaisons hydrogènes de solvation en fonction des types de solvants] .....	9
[Figure I.6 :Deux mécanismes de production d'ERO à partir de la 3Cur] .....	11
[Figure I.7:Produits de solvolysse de la curcumine parmi lesquels on retrouve deux matières premières : la vanilline et l'acide férulique].....	12
[Figure I.8 :Structure hexagonale de type Würtzite.] .....	13
Figure I.9 :Spectre de photoluminescence de ZnO [2]] .....	16
[Figure I.10: Structure chimique du bleu de méthylène] .....	21
[Figure I.11:Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse[61]].....	23
[Figure I.12:Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al.] .....	29

## Chapitre II

[Figure II.1 : (a) produit en solution, (b) produit en poudre.].....	36
[Figure II.2types de vibration] [3]] .....	39
[Figure II.3 : Spectrophotomètre de type FTIR-8400S (SHIMADZU)] .....	40
[Figure II.4 :Schéma représentatif d'un spectromètre UV [10]].....	42
[Figure II.5 : UV-visible de marque (SHIMADZU 1650)] .....	42
[Figure II.6 : Diffractomètre DRX de marque Mini Flex 600 Rigaku] .....	45
[Figure II.7 : Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de bleu de méthylène] .....	46
[Figure II.8 : Montage expérimental montre la photodégradation sans air] .....	46
[Figure II.9 : Montage expérimental montre la photodégradation sans agitation] .....	47

## Chapitre III

[Figure III.1: le spectre IR de ZnO seul, curcumine seul, et les nanocomposites ZnO/x%curc] .....	49
[Figure III.2: DRX de ZnO et de curcumine pur].....	50
[Figure III.3 : Diffractogrammes RX des nanocomposites] .....	51
[Figure III.4 : Spectre UV-Visible du ZnO pur, curcumine pur, et les nanocomposite ZnO/x%curc] .....	52
[Figure III.5 : Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule] .....	53
[Figure III.6 : Spectre UV-Visible de BM] .....	54
[Figure III.7: Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène] .....	55

<b>[Figure III.8 :</b> Concentration normalisée $C/C_0$ du BM en fonction du temps $t$ , sous irradiation visible en l'absence du catalyseur (photolyse) et sous irradiation visible en présence du catalyseur (photocatalyse)].....	56
<b>[Figure III.9 :</b> Dégradation photocatalytique de BM (BM=10mg/l) en présence de ZnO/x% curc à PH naturel] .....	57
<b>[Figure III.10 :</b> la transformation linéaire $\ln(C_0/C)=f(t)$ de la dégradation du BM en présence de ZnO/x% curc ( $x=0,3,5,7,10,20$ )] .....	58
<b>[Figure III.11 :</b> Effet de l'agitation sur la dégradation photocatalytique du BM en.....	60
<b>[Figure III.12:</b> La relation linéaire $\ln (C/C_0) = f(t)$ de la photodégradation photocatalytique du BM en présence du matériau ZnO/5% curc. avec et sans agitation].....	60
<b>[Figure III.13:</b> Effet de l'air ( $O_2$ ) sur la dégradation photocatalytique du BM en.....	62
<b>[Figure III.14 :</b> La relation linéaire $\ln (C/C_0) = f(t)$ de la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau ZnO/5% curc. à l'air et à l'abri de l'air .....	62

# Liste de tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.1:</b> les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc .....	14
<b>Tableau I.2:</b> principaux groupements chromophores et auxochromes, classée par intensité décroissante [46]. .....	18
<b>Tableau I.3:</b> Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène [55]. .....	21
<b>Tableau I.4:</b> Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique. ....	27

## Chapitre II

<b>Tableau II.1 :</b> Matériels et produits utilisés .....	35
--	----

## Chapitre III

<b>Tableau III.1 :</b> Pics d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR du ZnO et la curcumine et les composites ZnO/curc .....	50
<b>Tableau III.2:</b> Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène .....	54
<b>Tableau III.3 :</b> Taux de décoloration maximal de BM sur les composites ZnO/x%curc après 90 min d'irradiation sous UV. ....	57
<b>Tableau III.4 :</b> Les valeurs des constantes de vitesses ( $K_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM sur ZnO en présence de la curcumine. ....	59
<b>Tableau III.5</b> Les valeurs des constantes de vitesses ( $K_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau ZnO/5% curc. à l'air et à l'abri de l'air. ....	63

## Liste d'abréviations

- **UV** : Ultra-violet.
- **h** : La constante de Planck.
- **v**: La fréquence d'une onde.
- **Eg**: énergie de la bande interdite (gap).
- **BV**: bande de valence.
- **BC**: bande de conduction.
- **GE**: General Electric.
- $\lambda_{\max}$  : longueur d'onde maximale.
- **FT-IR**: Infra-Rouge à Transformée de Fourier.
- **DRX** : la diffraction des Rayon X.
- **Abs** : L'absorbance.
- **BM** : bleu méthylène.
- °C : Degrés Celsius
- **C** : Concentration molaire
- **g** : gramme
- **L** : litre
- **M** : masse molaire
- **max** : Maximale
- **mg** : Milligramme
- **T** : Température
- **t** : temps
- **t<sub>1/2</sub>** : temps de demi-vie
- **pH** : potentiel d'hydrogène

# **INTRODUCTION**

**Générale**

### Introduction générale

La pollution organique, en raison du rejet imprudent des eaux usées, est une préoccupation environnementale mondiale et elle est très nuisible à la santé humaine. Il est nécessaire d'éliminer les polluants organiques provenant des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel. Pour cette raison, des méthodes différentes, telle que l'adsorption, l'oxydation, la réduction, les réactions électrochimiques et la photocatalyse sont proposées pour l'élimination de ces polluants à partir des solutions aqueuses. Cette dernière méthode, la photocatalyse à semi-conducteur, est considérée comme la méthode à haut profil. Cette méthode a été largement appliquée dans la dégradation des polluants organique. Le bioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$ , et spécialement la forme anatase, est considéré comme un excellent photocatalyseur, qui peut minéraliser une large gamme de polluants organiques. Ce semi-conducteur est le matériau le plus étudié pour de telles applications. Alternativement,  $\text{ZnO}$  peut être considéré comme le deuxième photocatalyseur après le  $\text{TiO}_2$ , dont les propriétés physico-chimiques sont comparables à celles de  $\text{TiO}_2$ .

Un des facteurs limitatif qui contrôle l'efficacité des photocatalyseurs est la recombinaison rapide des paires électrons-trous photogénérées dans les particules du semi-conducteur.

Actuellement, de nombreuses études sont réalisées pour limiter ce phénomène. Parmi les solutions proposées on peut citer :

- Couplage avec un autre semi-conducteur approprié,
- Dopage chimique par des atomes tels que l'azote, le carbone,....etc.,
- l'ajout d'accepteur d'électrons tels que l'oxygène dissous.

Certaines études confirment aussi que l'activité photocatalytique visible du photocataluseur peut être efficacement améliorée en choisissant un sensitiseur approprié. Un colorant naturel, qui peut être utilisé comme sensitiseur et qui mérite d'être étudié, est la curcumine. La curcumine a été choisie ici car elle est non toxique, disponible, facile à extraire et utilisable sans purification supplémentaire. La curcumine, avec sa couleur jaune intense, est choisie pour déplacer la réponse photocatalytique de l'échantillon vers la région visible et empêche la recombinaison électron-trou. L'existence de groupe (OH), hautement réactif, dans la structure de la curcumine facilite son attachement à la surface de l'oxyde semi-conducteur.

Dans ce travail, nous proposons d'incorporer un colorant naturel, la curcumine, par la méthode d'imprégnation sur la surface des nanoparticules de  $\text{ZnO}$  afin d'améliorer les performances photocatalytiques du matériau en raison des caractéristiques d'absorption de la curcumine dans la région visible. Le rôle de la curcumine est d'empêcher la recombinaison des charges photogénérées dans le semi-conducteur. Dans cette étude, nous montrons l'effet de ce colorant naturel sur les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de Zinc,  $\text{ZnO}$ , pour l'élimination des polluants organiques présents dans l'eau. Le bleu de méthylène (BM) est utilisé comme polluant organique modèle.

Ce mémoire comporte trois chapitres distincts :

- Le premier chapitre ; dédié à l'étude bibliographique, qui s'articule en 4 points. Il commence par une présentation, qui rassemble les données essentielles sur la curcumine, ses origines, les différentes utilisations et les propriétés physico-chimiques. Le deuxième point, quant à lui, porte sur les oxydes et en particulier l'oxyde de zinc, ZnO. Le troisième point est consacré aux colorants, lesquels sont considérés comme des substances toxiques. La dernière partie de ce chapitre parle sur la photocatalyse hétérogène et l'utilisation des matériaux semi-conducteurs, tels que le ZnO et le phénomène d'adsorption et ses mécanismes.
- Le deuxième chapitre est axé sur la synthèse et la caractérisation par les différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF, UV-Visible) de ZnO pur, de la curcumine pure et des différents nano-composites ZnO/x% curcumine (avec x=3, 5, 7, 10 et 20).
- Le troisième chapitre portera sur les résultats obtenus et les différentes interprétations. En particulier, sur l'étude de La dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse du Bleu de Méthylène (BM) en présence des différents nano-composites ZnO/x% curcumine (avec x=3, 5, 7, 10 et 20).
- Enfin, ce mémoire sera clôturé par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

---

Etudes bibliographiques

## I Chapitre I

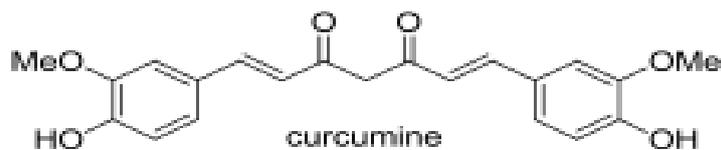
### I.1 Curcumine

#### I.1.1 Introduction

Les épices tropicales sont connues comme étant utilisées depuis des temps ancestraux en cuisine et en médecine traditionnelle. Van der Veen et al. ont analysé des vestiges botaniques récupérés lors de fouilles archéologiques dans le port de Quseir al-Qadim (Egypte), très actif dans le commerce d'épices entre la Rome Antique et le Moyen Orient Islamique.[1] Ces fouilles archéologiques menées concomitamment avec des études de textes anciens nous permettent de suggérer que dans l'antiquité, les épices étaient utilisées dans des rituels (rites funéraires, offrandes), en parfumerie et en médecine traditionnelle. Parmi ces épices on retrouve le curcuma et l'on s'étonne de découvrir que la seule épice vraiment employée régulièrement dans le domaine culinaire est le poivre noir (*Piper nigrum* L.). Ce n'est qu'après, au début de l'époque Médiévale que l'intérêt culinaire s'est porté sur l'ensemble des épices.

#### I.1.2 Histoire

La découverte de la curcumine présente dans le curcuma parmi les autres curcuminoïdes, remonte au milieu du siècle des lumières quand Vogel et Pelletier publient en 1815 dans le *Journal de Pharmacie et Sciences Accessoires* l'isolement de la « matière colorante jaune » des rhizomes de Curcuma dans leur essai intitulé « Examen chimique de la racine de Curcuma ». A la suite de quoi ils ont nommé cette matière curcumine.[2] En 1842, Vogel pense avoir produit de la curcumine de synthèse pure mais n'en publie pas la formule précise. Ce n'est qu'en 1910, après l'émission de conjectures diverses, que Milobedzka et Lampe identifient la structure chimique de la curcumine comme le diféruoylméthane ou (1E, 6E)-1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-1,6-heptadiène-3,5-dione (Figure I.1). Ils en publient la synthèse en 1913 puis Srinivasan sépare et quantifie les composants du curcuma par chromatographie.



[Figure I.1: Structure de la curcumine]

Alors que le curcuma, principale source de curcumine, est utilisé à l'échelle mondiale comme une épice, ce n'est qu'au cours de la première moitié du XXe siècle que ses caractéristiques biologiques commencent à être étudiées. Schraufstatter et Bernt décrivent le pouvoir antibactérien et antifongique de la curcumine dans la revue Nature en 1949.<sup>36</sup> Ils ont prouvé son activité sur des souches de *Staphylococcus aureus*, de *Salmonella paratyphi*, *Mycobacterium tuberculosis* et également sur un champignon micromycète tellurique *Trichophyton gypseum*.

### I.1.3 Définition de la curcumine

La curcumine est une plante vivace appartenant à la même famille que le gingembre, les zingiberaceae [03](figureI.2), avec une envergure pouvant atteindre un mètre. Son rhizome semblable au gingembre est comestible, tubéreux et très ramifiés, et ses feuilles issues du rhizome sont longues et distiques[04].

La curcumine détient une place très importante en médecine ayurvédique (médecine traditionnelle hindoue) et dans la prévention et la guérison de plusieurs maladies[5].



[Figure I.2: Aspect général de la curcumine [6]]

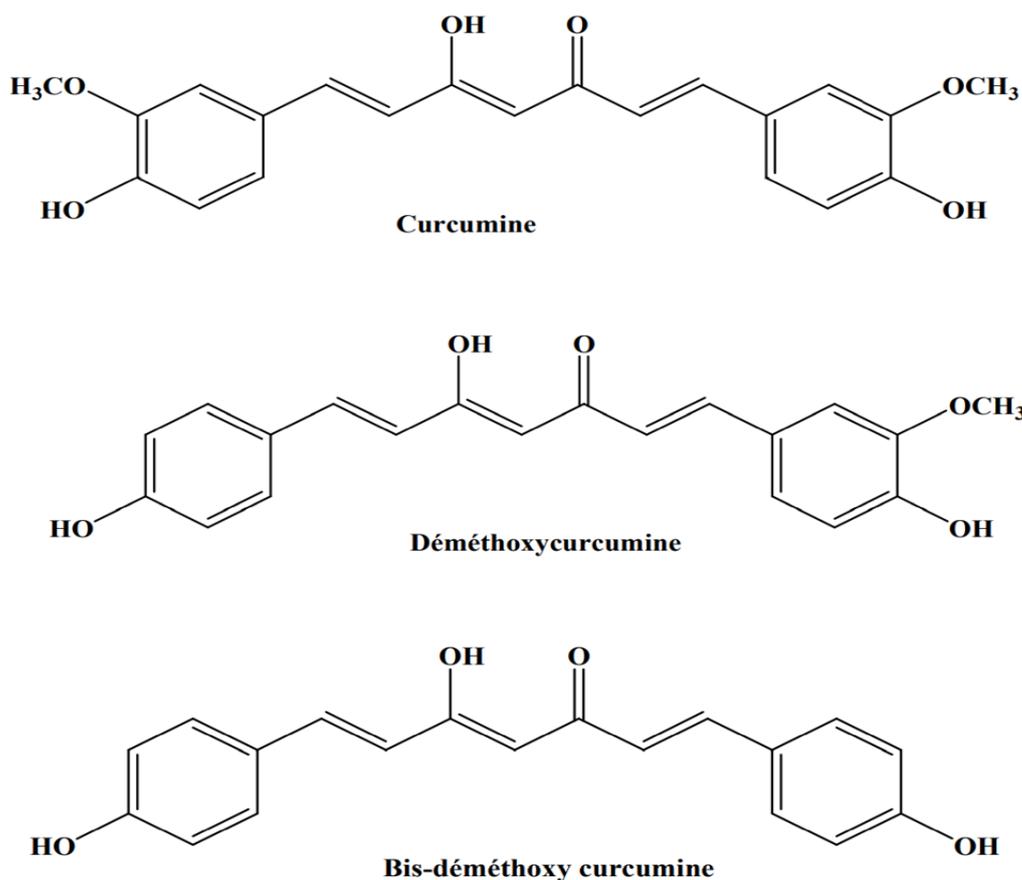
### I.1.4 Origines

La curcumine pousse de manière sauvage dans les forêts pluvieuses tropicales et sud tropicales. On la trouve en : Asie du sud et du sud-est, sous-continent indien, Birmanie. Thaïlande, Laos, Viêt-Nam, Maghreb (Maroc), Indonésie, Afrique centrale et l'Île de la Réunion [4].

Utilisée en Inde pendant des siècles, elle ne présente aucun effet secondaire. Elle est non seulement utilisée pour ses vertus thérapeutiques mais aussi comme colorant jaune pour les textiles, en cuisine et pour la préservation des aliments [5].

### I.1.5 Les principaux composés de la curcumine

La curcumine contient énormément de micronutriments, mais son ingrédient actif reste les curcunoïdes, pigments polyphénoliques, dont le principe actif majoritaire est la curcumine. Il contient aussi la déméthoxycurcumine, la dihydrocurcumine et la bisdéméthoxycurcumine.



[Figure I.3 : Structure de la curcumine et de ses principaux dérivés. [7]]

La curcumine est également une bonne source de fibres alimentaires, de manganèse, de fer, de vitamine B6 et de la vitamine C.

Il renferme également de l'huile essentielle, des quinoïdes, des stéroïdes dont le cholestérol et le campesterol, des monoterpènes, des phénylpropanoïdes, des benzénoïdes, des carbohydrates et des alcaloïdes.

La curcumine est la molécule la plus abondante et la plus étudiée. Elle a été isolée pour la première fois en 1815 par Vogel et identifiée comme 1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-1,6-heptadiène-3,5-dione) ou diferuloylmethane[5].

C'est une poudre cristalline, jaunâtre et inodore, très peu soluble dans l'eau, l'éther de pétrole et le benzène. Soluble dans l'alcool éthylique, l'acide acétique glacial et le propylène glycol, et très soluble dans l'acétone et l'éther éthylique [5].

En plus, la curcumine est considérée comme un composé chimique non-nutritif et non toxique pour les mammifères même en doses élevées.

#### **I.1.6 Le curcuma en cuisine**

Certains plats sont préparés avec des épices afin de relever le goût, parfumer et conférer une couleur particulière à ces mets. De plus ces épices sont connues pour avoir des propriétés biologiques de par les principes actifs qu'elles renferment. Seulement, à l'image de la curcumine présente dans le curcuma, ils sont sensibles à leur environnement physicochimique. Ainsi que certains modes de cuisson peuvent altérer la nature des protéines, sucres, lipides et des vitamines, les épices voient leur biodisponibilité changer et leurs valeurs nutritionnelles se dégrader.

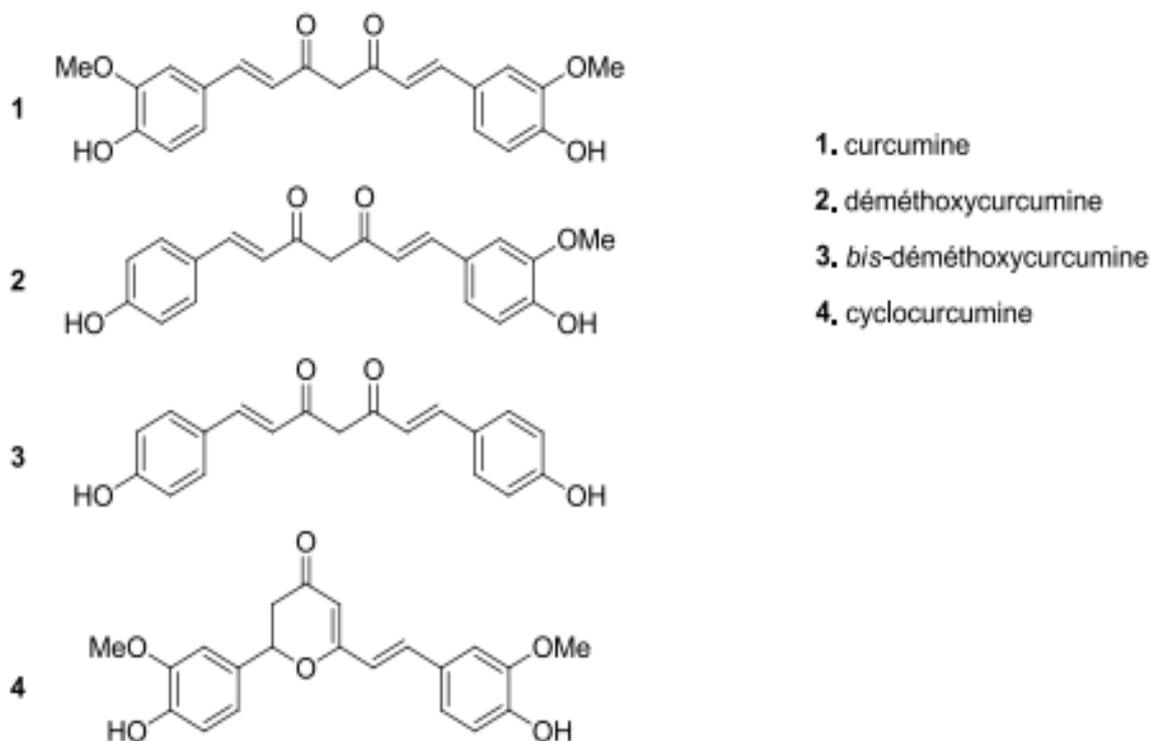
Dans le but de savoir dans quelles proportions sont dégradés les principes actifs de trois épices utilisées couramment dans la cuisine traditionnelle Hindoue, Suresh et al. ont étudié l'effet de différents modes de cuisson sur leurs concentrations avant et après la cuisson : bouilli 10 min, bouilli 20 min, cuisson vapeur sous pression 10 min. Les essais sont effectués sur trois épices renfermant des composés actifs : le curcuma (curcumine), le poivre rouge (capsaïcine) et le poivre noir (pipérine). Ces tests sont menés en présence ou en absence de tamarin, acidulant couramment utilisé dans l'élaboration de massalas. Ajoutée à hauteur de 0,5%, cette épice permet d'abaisser le pH des préparations de 6,2 à 5,2.

Concernant les teneurs en curcumine du curcuma cuisiné seul, les pertes de concentrations vont de 27% à 53%. Lorsqu'il est cuisiné en présence de poivre rouge, avec ou sans tamarin,

ces baisses de teneurs sont maintenues. En revanche, dans les préparations où le curcuma est adjuvé de tamarin on constate une moindre dégradation de la curcumine [8].

### I.1.7 Curcuma utilisé en industrie

Le curcuma est utilisé, pour sa couleur jaune foncée, en tant que colorant alimentaire au même titre que 2 autres épices naturelles que sont le safran et le paprika. Cette couleur très caractéristique du curcuma est due à un groupe de pigments naturels que l'on appelle « curcuminoïdes ». Ils sont au nombre de 4 : la curcumine qui représente 77 % des curcuminoïdes, la déméthoxy-curcumine (17%), bis-déméthoxy-curcumine (3 %) et la cyclocurcumine. Cette dernière forme n'a été identifiée que récemment en raison de sa présence à l'état de traces. Ce mélange de curcuminoïdes fait l'objet de nombreuses études analytiques qui ont pour but de différencier les teneurs respectives en curcuminoïdes et en curcumine dans les préparations alimentaires [9] [10] [11].



[Figure I.4 : Les pigments curcuminoïdes responsables de la couleur jaune foncée du curcuma[12]]

En Europe, la curcumine est enregistrée dans l'industrie alimentaire comme étant le colorant E 100. L'European Food Safety Authority (EFSA) est l'instance européenne qui a pour mission de règlementer et contrôler la composition des produits destinés à l'alimentation

humaine. Le nombre d'essais *in vitro* conférant de toujours plus nombreuses activités biologiques à la curcumine dans des domaines allant des neurosciences à l'oncologie, ont conduit cette organisation à s'intéresser, depuis 2010, aux taux de curcumine présents dans les préparations alimentaires. Ainsi, dans la liste des catégories de nourriture dans lesquelles la curcumine (E100) est autorisée on retrouve des fromages, des préparations à base de poisson, des condiments, des assaisonnements, etc. L'EFSA a fixé pour chaque catégorie la concentration maximale de curcumine autorisée. Par exemple, la concentration maximale de curcumine que doit contenir un cidre s'élève à  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . En revanche, un cidre d'appellation « cidre bouché » ne doit pas contenir de curcumine. Pour répondre à ces règles, de nombreuses équipes de chimie analytique ont travaillé à la mise au point de méthodes rapides pour doser séparément la curcumine parmi les autres curcuminoïdes [11] [13].

### **I.1.8 Structure de la curcumine : interactions intermoléculaires**

La curcumine est un composé amphiphile car elle possède un centre et des extrémités polaires qui sont séparées par deux maillons insaturés apolaires. Heger et al. proposent une revue entièrement dédiée à l'étude structurale de la curcumine [14]. Cette étude décline les implications des sept propriétés chimiques de la curcumine facilitant les interactions intermoléculaires auxquelles on peut associer les cibles biomoléculaires. Premièrement, il y a les interactions dues à ses capacités de donneur et accepteur de liaison hydrogène venant du lien central  $\beta$ -dicarbonyl, puis celles pouvant avoir lieu avec les groupements hydroxy-présents sur les noyaux phényles des extrémités. Pour finir avec les liaisons hydrogène, il reste celles pouvant s'effectuer via l'oxygène des fonctions éthers sur les groupements méthoxy. Seront abordées ensuite les propriétés chélatantes de cations métalliques et non métalliques multivalents, son coefficient de partage assez fort ( $\log P$ ), les activités rendues possibles grâce aux libres rotations autour des multiples liaisons C-C et enfin les effets biologiques permis par sa capacité à réagir comme un accepteur de Michael.

### **I.1.9 Propriétés physico-chimiques**

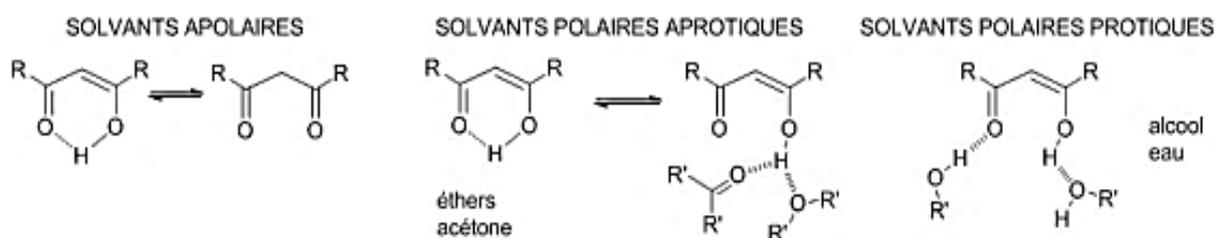
La curcumine est un composé complexe constitué par des fonctions chimiques pouvant évoluer en fonction de l'environnement direct, de la présence de différents types de solvants, de la température et de la présence de lumière. Cette complexité confère à la curcumine une large collection d'interactions possibles qui multiplie le nombre de cibles moléculaires potentielles.

Les informations sur les propriétés physico-chimiques de la curcumine sont essentielles à l'interprétation et la compréhension de sa pharmacodynamie ou sa pharmacocinétique.

### I.1.9.1 Capacités de donneur et accepteur de liaisons Hydrogène.

Le comportement du noyau  $\beta$ -dicétone de la curcumine diffère des comportements typiques des  $\beta$ dicétones classiques telle que l'acétylacétone par rapport à l'équilibre céto-énolique. En général ces molécules sont sous forme de dicétone dans les solvants possédant une forte permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) ou polarité, tels que l'eau ou le diméthylsulfoxyde et sous forme énolique dans les solutions présentant une faible permittivité comme le cyclohexane ou le dichlorométhane

La  $\beta$ -dicétone de la curcumine existe en fait préférentiellement sous la forme d'énol autant dans les solvants polaires protiques comme l'eau que dans le cyclohexane. Cette tendance de l'équilibre à se déplacer vers la forme énol a été confirmée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier par Kolev et al. en 2005[14][15]. Cependant, Balasubramanian en 2006 a pondéré cette affirmation en montrant par étude orbitale que dans les solvants apolaires, les formes énol et céto sont codominantes [14][16]. On peut donc schématiser comme dans (la Figure I.5) les comportements de la curcumine dans les différents types de solvants, polaires aprotiques, polaires protiques et apolaires.



[Figure I.5 : Les différentes formes céto-énoliques de la curcumine et les liaisons hydrogènes de solvation en fonction des types de solvants]

L'environnement chimique direct dans lequel se trouve la curcumine détermine donc les différentes conformations de cette partie  $\beta$ -dicétone de la molécule et va donc conditionner ses manières d'interagir avec d'autres composés.

Dans les solvants apolaires, la curcumine est sous forme d'un tautomère cis-énol fermé dans lequel le proton est considéré symétrique dans un système d'électrons délocalisés. Dans ces solvants, le proton énolique et l'oxygène du carbonyle n'autorisent pas de liaisons hydrogène.

A l'inverse, dans les solvants polaires ce système intramoléculaire délocalisé est perturbé et l'on tend, avec l'augmentation de la permittivité, au déplacement de l'équilibre vers un tautomère énolique ouvert qui permet la création de liaisons hydrogène fortes.

Par conséquent, en situation physiologique, ce tautomère énolique ouvert interagit avec l'eau du plasma et du cytosol, ou avec les aminoacides polaires présents sur des protéines cibles ou de transport directement ou par l'intermédiaire de molécules d'eau. Pour résumer, l'étude des interactions hydrogène médiées par la fonction  $\beta$ -dicétone de la curcumine nous permet de déterminer la manière dont elle interagit avec les protéines sur lesquelles elle possède une activité. Parmi celles-ci on peut citer la tubuline [17] et la Glycogen synthase kinase-3  $\beta$  ou GSK-3 $\beta$  qui est impliquée dans les perturbations de la phosphorylation de la protéine Tau dans les pathologies neurodégénératives de type Alzheimer et dont nous avons développé les implications [18].

### **I.1.9.2 Solubilité et coefficient de partage (log P)**

La curcumine est un composé d'apparence hydrophile par la nature des substituants polaires sur les noyaux aromatiques mais en dépit de ceux-ci, elle n'est pas soluble dans les solutions aqueuses et est au contraire facilement soluble dans les solvants organiques ce qui est confirmé par la mesure de son log P. Le log P reflète la différence de solubilité d'un composé entre deux solvants non-miscibles (octanol/eau). Pour la curcumine il varie entre 2,359 et 2,660. Ce degré relativement élevé de lipophilie est dû à la conjugaison électronique qui s'étend d'un noyau aromatique à l'autre [16].

### **I.1.9.3 Solubilité de la Curcumine**

La valeur de son log P est assez élevée fait que la curcumine est un composé pratiquement insoluble dans l'eau. Elle possède néanmoins une très bonne solubilité dans les solvants polaires aprotiques et protiques, par ordre de solubilité décroissant : acétone > 2-butanone > acétate d'éthyle > méthanol > éthanol > 1,2-dichloroéthane > 2-propanol > éther diéthylique > benzène > hexane.

### **I.1.9.4 Dégradations photochimiques de la curcumine**

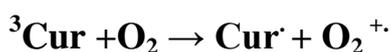
La curcumine peut être dégradée par la lumière ou photo-oxydée car elle absorbe fortement dans les longueurs d'onde du domaine du visible. On peut observer cette photo-dégradation

quels que soient son environnement chimique, ou son état cristallin ou solubilisé et ce, même en l'absence d'oxygène ou de lumière UV.

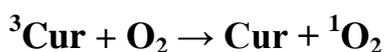
La dégradation photochimique de la curcumine à l'état cristallin dépend du temps d'exposition à la lumière et semble dépendre du type de solvant utilisé pour l'extraction. Ainsi après 120 h de radiation lumineuse, l'on retrouve 34% de vanilline si l'on extrait à l'aide d'éthanol contre seulement 2% à l'aide de méthanol (Figure I.6) [19].

L'évaluation de la dégradation photochimique de la curcumine dissoute est plus complexe et très documentée. Les produits de dégradation sont les mêmes qu'à l'état solide et le solvant influe également sur la cinétique de dégradation qui est mesurée par la constante de dégradation  $k_{deg}$  [20].

**Réaction photochimique de type I (transfert d'électron) :**



**Réaction photochimique de type II (transfert d'énergie) :**



[Figure I.6: Deux mécanismes de production d'ERO à partir de la  ${}^3\text{Cur}$ ]

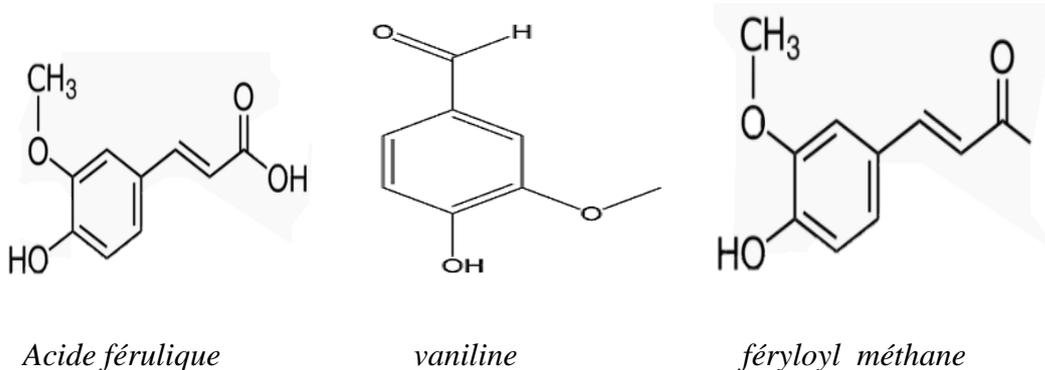
La curcumine peut également générer des radicaux libres, dont la plupart sont des EROs, par le passage à un état triplet, riche en énergie, de la curcumine  ${}^3\text{Cur}$ . Cet état triplet pour la curcumine se compte en microseconde ce qui explique la rapidité de sa dégradation. Elle serait encore accélérée par la présence de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  qui est utilisé dans les fabriques de coton pour « effacer » les tâches de curcuma [21]. Les EROs sont produites par des réactions photochimiques de type I par transfert d'électron à un oxygène moléculaire  $\text{O}_2^{\cdot+}$ . Et de type II par un transfert d'énergie à un radical  $\text{O}_2$  [22].

#### I.1.9.5 Dégradations chimiques de la curcumine

A la photosensibilité de la curcumine il faut ajouter une dégradation rapide et conséquente dans les milieux aqueux basiques tamponnés, dans les milieux de culture cellulaire et dans le plasma humain.

On distingue la solvolysse qui est due aux ions hydroxyles présents dans le solvant, des autres processus de dégradation chimique non médiés par les radiations lumineuses. Les produits de

la solvolysse sont cependant moins nombreux. On retrouve la vanilline, l'acide férulique et le féruloïl méthane.



Acide férulique

vaniline

féryloïl méthane

[Figure I.7: Produits de solvolysse de la curcumine parmi lesquels on retrouve deux matières premières : la vanilline et l'acide férulique]

Les processus chimiques sont nombreux et sont majoritairement des mécanismes d'oxydo-réduction faisant intervenir des ERO qui peuvent être catalysées par des cations métalliques tels que le fer ou le cuivre. Ces réactions peuvent conduire à des dimérisations ou des cyclisations en fonction des espèces radicalaires générées [14].

## I.2 L'Oxyde de zinc

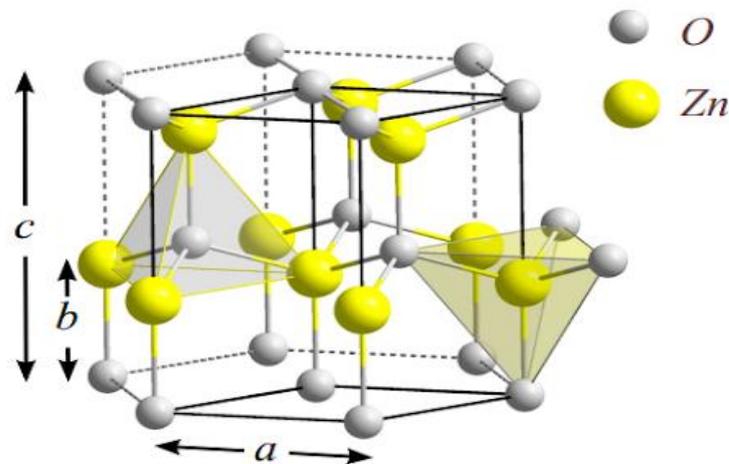
### I.2.1 Introduction

Les matériaux d'oxyde métallique, tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc., sont attirants pour les applications photocatalytiques. Bien qu'il soit moins étudié et présente une stabilité inférieure à celle du TiO<sub>2</sub>, ZnO est plus efficace pour la dégradation de divers composés organiques, Par conséquent, il y a un intérêt pour l'étude des activités photocatalytiques du ZnO, qui a été étudiée pour une gamme de morphologies. Il a été démontré que l'activité et la stabilité pourrait être affectée par la modification de la morphologie du ZnO [27].

### I.2.2 Définition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) dérivé du zinc, il est semi-conducteur à large bande interdite comprise entre 3.2 et 3.4 eV [28]. L'oxyde de zinc ZnO cristallise principalement selon trois structures cristallographiques et la plus stable dynamique est celle de type Würtzite (figure I.8). Il est photoconducteur, piézoélectrique avec le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons (E = 60 meV) de tous les semi-conducteurs. Il se caractérise aussi par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible et sa conductivité peut être contrôlée par les

paramètres d'élaboration au moyen du dopage aux éléments du groupe III. Il s'est imposé ces dernières années dans les technologies planaires comme oxyde conducteur transparent (TCO) pour les cellules solaires et photo électrochimiques. Les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique aux plasmas d'hydrogène intervenant dans la fabrication des cellules solaires à base de Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent également être employées comme fenêtres optiques, dispositifs photovoltaïques, électrodes transparentes, varistors, capteurs de gaz, diodes électroluminescentes et dispositifs laser. La non toxicité supposée de ZnO permet son utilisation également dans des applications en biologie [28].



[Figure I.8 : Structure hexagonale de type Würtzite.]

### I.2.3 Bref historique :

Comme semi-conducteur, l'oxyde de zinc est étudié depuis 1912, juste après l'invention du transistor. En 1960, les bonnes propriétés piézo-électriques de l'oxyde de zinc ont conduit à la première application électronique en forme de couche mince dans les dispositifs à ondes acoustiques. Un regain d'intérêt pour l'oxyde de zinc en tant que matériau semi-conducteur a conduit à des recherches intenses entre 1950 et 1970. Dans les années 85, les difficultés de doper ZnO en type p (déficit d'électrons) ont ralenti les recherches sur ce matériau [29].

Le regain d'intérêt pour ZnO a eu lieu dans les années 1990 avec la possibilité d'obtenir du ZnO nanométrique et en couches minces. Ainsi, des émissions laser UV ont été observées à température ambiante dans des couches minces à base de ZnO nanostructuré [30].

## I.2.4 Propriétés de l'oxyde de Zinc :

### I.2.4.1 Propriétés physiques :

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I.1 :

**Tableau I.1:** les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K $a_0c_0$	0,32495 nm 0,52069 nm
Masse volumique	5,506 g cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1 -1,2 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèque	<10 <sup>-6</sup> Cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison des exciton	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Masse effective de trou	0,59
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type n faible	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Mobilité Hall de trou à 300K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

### I.2.4.2 Propriétés chimiques

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfurisation. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols [31].

### I.2.4.3 Propriétés photocatalytiques

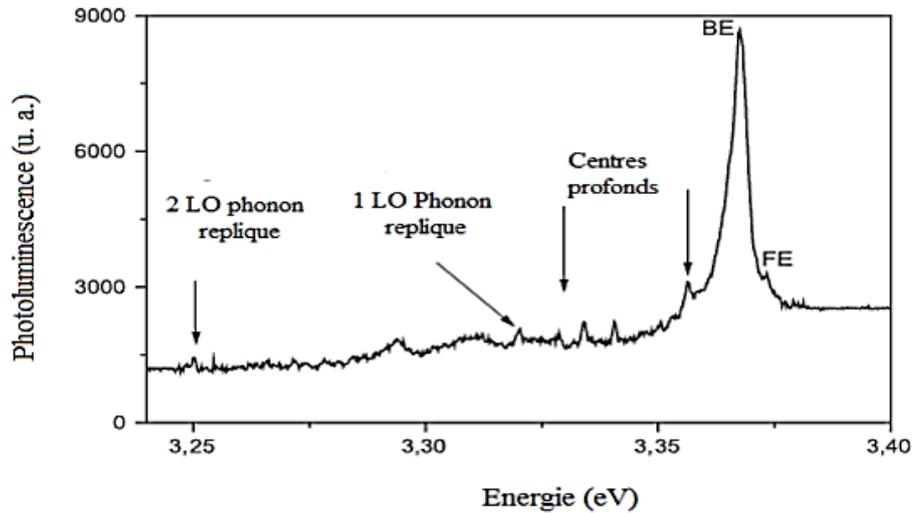
L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi-conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide [32] [33] tels les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés, les colorants, les composés pharmaceutiques, les antibiotiques, les composés organiques volatiles (COVs), les inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, champignons, etc.).

En général, la concentration des défauts de type donneur est plus élevée par rapport à celle des défauts de type accepteur, ce qui permet au ZnO d'être un semi-conducteur de type n.

### I.2.4.4 Propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ( $E = 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de Zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (0,35 m) au visible (rayonnement de couleur vert  $\lambda = 0,55$  m). (La figure I.9) montre un spectre de photoluminescence des cristallites de ZnO dans les régions UV [34].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région UV augmente considérablement après un recuit thermique sous air ou sous une atmosphère d'azote [35][36].



[Figure I.9: Spectre de photoluminescence de ZnO [2]]

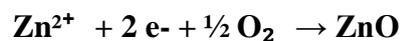
#### I.2.4.5 Propriétés électriques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

**O:**  $1s^2 2s^2 2p^4$

**Zn:**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (c.à.d. un électron du haut de la bande de valence qui acquière une énergie  $E_g$ , passe dans la bande de conduction sans changer la quantité de mouvement). La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV et 3.4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [14]. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des défauts intrinsèques [37][36] [38].

### I.3 Généralités sur les colorants

#### I.3.1 Introduction :

L'homme a utilisé les colorants naturels depuis les temps préhistoriques, comme en témoignent les peintures rupestres en Europe, en Afrique et en Chine. Auparavant, les colorants étaient obtenus à partir de sources végétales ou animales, aujourd'hui la plupart des colorants disponibles sont des colorants synthétiques préparés à partir de composés aromatiques [39]. De part de leur bonne solubilité, ces colorants sont des polluants potentiels que l'on trouve fréquemment sous forme de traces dans les eaux usagées industrielles et à forte concentration dans les rejets provenant des usines de textile [40].

Le rejet de ces eaux usagées colorées pose un grand problème aussi bien pour les industriels que pour l'environnement. C'est pour cette raison que beaucoup de procédés tels que l'adsorption, la précipitation, la dégradation chimique, la biodégradation, la coagulation chimique et l'électrocoagulation ont été développés pour éliminer ces colorants des effluents industriels [40].

#### I.3.2 Définitions

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est généralement constitué de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et fixe avec efficacité le colorant sur le support. Le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [41].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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, plus la couleur est intense [42]. Le tableau I.2. Donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration

correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [43].

### I.3.3 Classification des colorants

Le classement des colorant selon leur structure chimique s'appuie principalement sur la nature du groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon le groupement auxochrome, qui constitue le squelette nécessaire à de la coloration de la molécule, ce qui amène à distinguer les principales familles de colorants et les différentes structures associées. Les différentes structures des colorants textiles sont regroupées dans le tableau I.2 [44][46].

**Tableau I.2:** principaux groupements chromophores et auxochromes, classée par intensité décroissante [46].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.3.4 Classification tinctoriale

Ce sont des anions colorés, constitués d'un groupement chromophore (responsable de l'effet de coloration) et plusieurs groupes sulfonate qui permettent leur solubilisation dans l'eau [41]. Ces types de colorants renferment les caractéristiques suivantes [46] :

- Stabilité en milieu neutre ou alcalin.
- Possède une solidité à la lumière variable (moyenne et très bonne) selon leur formulation chimique .
- Le ph des solutions de ces colorants est compris entre 6 et 10.
- Solubilité dans les alcools et les glycols (pour l'utilisation en peintures).

Il existe différentes catégories tinctoriales définies par :

#### **I.3.4.1 Colorants acides ou anioniques**

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [41].

#### **I.3.4.2 Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [44].

#### **I.3.4.3 Colorants directs**

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé [44].

#### **I.3.4.4 Colorants au soufre**

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne [45].

### **I.3.4.5 Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu [44].

### **I.3.5 Toxicité des colorants de synthèse**

Les industries textiles sont en général de grosses consommatrices d'eau et de réactifs chimiques dont les colorants synthétiques. Une partie non négligeable (10 à 15 %) de ces derniers se retrouve dans les eaux de rejet. Or ces substances toxiques sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont résistants à la biodégradation [45]. La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur les mammifères. Des études effectuées sur l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires ont montré que l'effet toxique des colorants est en fait dû à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sels de baryum et de plomb [46]. Ces substances attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [44]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. Par ailleurs, il a été prouvé, chez les humains que certains colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques. Aussi, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [46].

## **I.4 Bleu de méthylène**

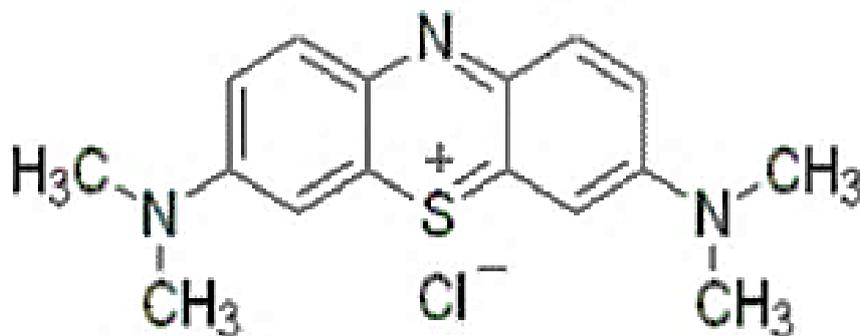
Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB).

### **I.4.1 Définition**

Le bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine [47]. Et est un colorant cationique [48].

il existe comme une poudre verte foncée, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [49]. Il

est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable[47].



[Figure I.10: Structure chimique du bleu de méthylène]

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, violet deméthylène C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO, rouge de méthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S, 2(HCl), la base libre du bleu deméthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SOH [50].

#### I.4.2 Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélère la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique [51], un antirhumatismal [49].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [52][53].
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [54].
- Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes [47].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [54].

**Tableau I.3:** Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène [55].

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5.9
pKa	3.8
λ <sub>max</sub> (nm)	665 – 662

### I.4.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer, néanmoins, des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [53]. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [53].
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [51] et augmentation de la fréquence cardiaque [53].
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [52][53].

## I.5 La photocatalyse hétérogène

### I.5.1 Introduction

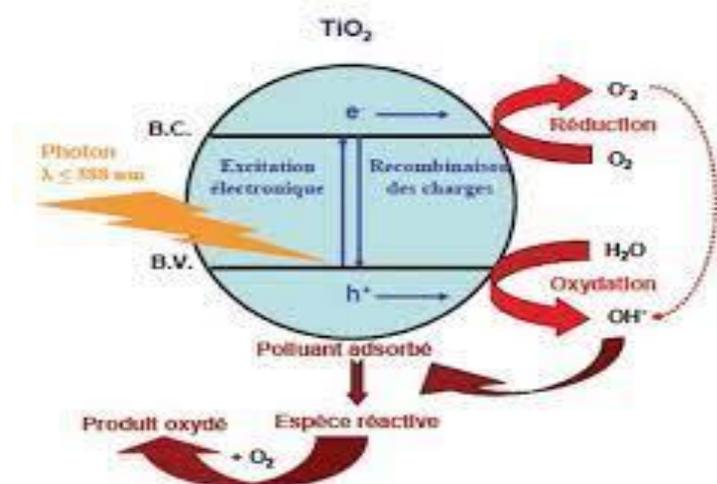
La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur [56][57].

### I.5.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse

Un semi-conducteur se caractérise, par rapport à un conducteur métallique, par une série de niveaux énergétiques clos, en particulier une bande interdite ou « bande gap ». Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) vide à l'état fondamental.

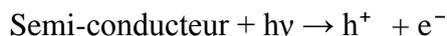
Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction et de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges  $e^-/h^+$  migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [58] [59] [60].

La figure I.11 montre comment des espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie  $h\nu > E_g$  et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.



[Figure I.11:Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse[61]]

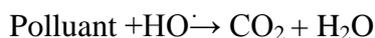
Nous donnons ici les principales réactions qui ont lieu:



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions:



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants:



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

### I.5.3 Principaux paramètres influençant la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, encatalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytique ont fait l'objet de nombreuses études [62][63]. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont par exemple : l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous [64], etc...

### I.5.4 L'oxygène

L'oxygène est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges ( $h^+ / e^-$ ) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'équation de Langmuir-Hinshelwood permet de décrire en général la dépendance de la constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques en fonction de la pression partielle de l'oxygène ( $P_{O_2}$ ) présent dans le milieu réactif :

$$k_{app} \approx \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}}$$

- $k_{app}$  est la constante de vitesse apparente
- $K_{O_2}$  est la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène.

Bassaïd et al. [65] ont étudié la vitesse de disparition de l'orange II. Ils ont montré que la dégradation est beaucoup plus rapide, lorsqu'on fait barboter de l'oxygène dans la solution, que lorsqu'on dégaze avec de l'azote.

### **I.5.5 La température**

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du ZnO est faible. Cependant, de forts changements de température entraineront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [66].

### **I.5.6 Le pH**

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

### **I.5.7 Le flux lumineux**

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 à 0,5 [67][68].

Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $OH^\cdot$ ) [69]. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [70][71]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différentesuivant les conditions expérimentales du système [72].

## **I.6 L'adsorption**

### **I.6.1 Introduction**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [73].

### **I.6.2 Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [74].

### **I.6.3 Types d'adsorption**

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption".

#### **I.6.3.1 Adsorption physique « La physisorption »**

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le l'adsorbat sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [75].

#### **I.6.3.2 Adsorption chimique « la chimisorption »**

Dans ce cas, l'adsorption met en évidence des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une

distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique.

Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 40 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [75].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau I.4:** Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.

Caractéristiques Adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>prise de saturation</b>	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
<b>Énergie d'activation</b>	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
<b>Température</b>	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température.
<b>Nature du support</b>	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique)
<b>Chaleur d'adsorption</b>	De l'ordre de 40 Kcal/mole.	50-100 kcal/mole

### I.6.3.3 Adsorbants Naturels

Les déchets résultants de la transformation des matières premières, ont en général peu ou pas de valeur marchande [78]. Ces déchets constituent donc un gisement de masse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années [77]. Plusieurs chercheurs ont indiqués l'importance économique de leur exploitation potentielle.

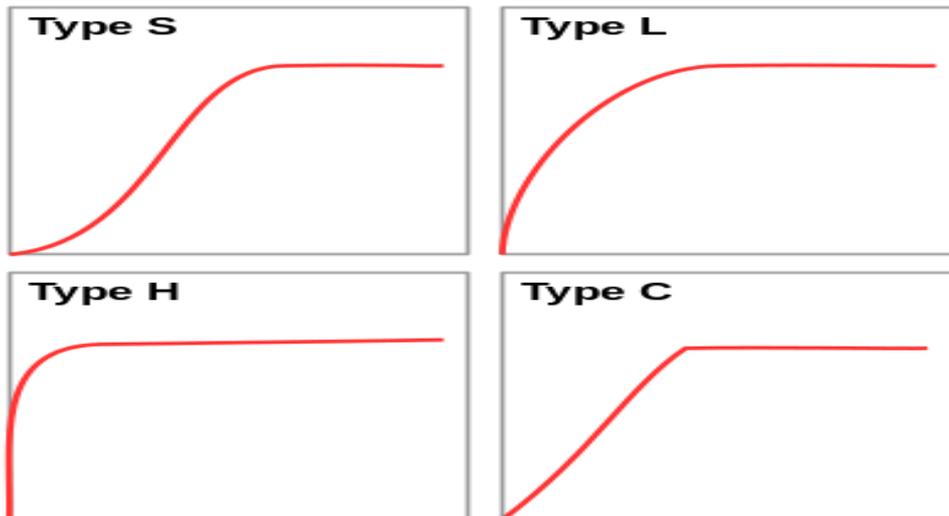
L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en matières organiques biodégradable qui permet leur valorisation éventuelle ; ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir des conséquences néfastes pour l'environnement et la santé humaine [79].

Parmi les déchets végétaux utilisés, citons l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, noix de coco, les noyaux de dattes et d'olives, peaux de banane et de pomme de terre, le sagou, les coquilles des amandes, d'arachides, et de noix, les cosses de riz...etc. [80][81].

#### **I.6.4 Classification des isothermes d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [76] :

- **Les isothermes de type S (dit sigmoïde):** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir):** sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H (haute affinité) :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Les isothermes de type C:** sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant



[Figure I.12: Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al. [76]]

### I.6.5 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs dont [77]:

- **pH de la solution**

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

- **Surface spécifique**

Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique [77].

- **nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

## I.7 Références

- [01] Van der Veen, M.; Morales, J. The Roman and Islamic Spice Trade: New Archaeological Evidence. *Journal of Ethnopharmacology* 2014, 1–10
- [02] Vogel; Pelletier. Examen Chimique de La Racine de Curcuma. *Journal de Pharmacie et des Sciences Accessoires* 1815, 289–300.
- [03] Schraufstater, E.; Bernt, H. Antibacterial Action of Curcumin and Related Compounds. *Nature* 1949, 164, 456–457.
- [04] Wang Y.J., Pan M.H, Cheng A.L: Stability of Curcumin in buffer solution and characterization of its degradation products, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 15, 1997, 1867-1876.
- [05] Jovanovic S.V., Steenken S, Boone C.W: H-Atom transfer is a preferred antioxidant mechanism of Curcumin; *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1999, 9677-9681.
- [06] Lal J., Gupta S.K., Thavaselvam D. and Agarwal D.D.: Design, synthesis, synergistic antimicrobial activity and cytotoxicity of 4-aryl substituted 3,4-dihydropyrimidinones of Curcumin. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 22, 2012, 2872-2876.
- [07] Rivera-Espinosa. Y., MURIEL. P. Pharmacological actions of curcumin in liver diseases or damage. *Liver international*, 2009, 1478-3223
- [08] KIUCHI. F et al. Nematocidal activity of turmeric : synergistic action of curcuminoids. *Chem Pharm Bull. Toko*, 1993.
- [09] Suresh, D.; Manjunatha, H.; Srinivasan, K. Effect of Heat Processing of Spices on the Concentrations of Their Bioactive Principles : Turmeric ( *Curcuma Longa* ), Red Pepper ( *Capsicum Annum* ) and Black Pepper ( *Piper Nigrum* ). *Journal of Food Composition Analysis* 2007, 20, 346–351.
- [10] Lee, J. H.; Choung, M. G. Determination of Curcuminoid Colouring Principles in Commercial Foods by HPLC. *Food Chemistry* 2011, 124 (3), 1217–1222.
- [11] Scotter, M. J. Synthesis and Chemical Characterisation of Curcuminoid Colouring Principles for Their Potential Use as HPLC Standards for the Determination of Curcumin Colour in Foods. *LWT - Food Science and Technology* 2009, 42 (8), 1345–1351.
- [12] Péret-Almeida, L.; Cherubino, a. P. F.; Alves, R. J.; Dufossé, L.; Glória, M. B. a. Separation and Determination of the Physico-Chemical Characteristics of Curcumin, Demethoxycurcumin and Bisdemethoxycurcumin. *Food Research International* 2005, 38 (8-9), 1039–1044.
- [13] Esatbeyoglu, T.; Huebbe, P.; Ernst, I. M. a; Chin, D.; Wagner, A. E.; Rimbach, G. Curcumin from Molecule to Biological Function. *Angewandte Chemie - International Edition* 2012, 51 (22), 5308–5332.
- [14] EFSA. Refined Exposure Assessment for Curcumin (E100). 2013, 11 (10), 1–18.

- [15] Heger, M.; van Golen, R. F.; Broekgaarden, M.; Michel, M. C. The Molecular Basis for the Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Curcumin and Its Metabolites in Relation to Cancer. *Pharmacological Reviews* 2014, 66 (1), 222–307.
- [16] Kolev, T. M.; Velcheva, E. A.; Stamboliyska, B. A.; Spitteller, M. DFT and Experimental Studies of the Structure and Vibrational Spectra of Curcumin. *International Journal of Quantum Chemistry* 2005, 102, 1069–1079.
- [17] Balasubramanian, K. Molecular Orbital Basis for Yellow Curry Spice Curcumin ' S Prevention of Alzheimer ' S Disease. *Journal Agricultural Food Chemistry* 2006, 54 (10), 3512–3520.
- [18] Li, J.; Dai, C.; Sun, H.; Jin, L.; Guo, C.; Cao, W.; Wu, J.; Tian, H.; Luo, C.; Ye, W.; Jiang, R. Protective Effects and Mechanisms of Curcumin on Podophyllotoxin Toxicity in Vitro and in Vivo. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2012, 265 (2), 190–199.
- [19] Bustanji, Y.; Taha, M. O.; Almasri, I. M.; Al-Ghusein, M. A. S.; Mohammad, M. K.; Alkhatib, H. S. Inhibition of Glycogen Synthase Kinase by Curcumin: Investigation by Simulated Molecular Docking and Subsequent in Vitro/in Vivo Evaluation. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* 2009, 24 (3), 771–778.
- [20] Jankun, J.; Aleem, A. M.; Malgorzewicz, S.; Szkudlarek, M.; Zawodszky, M. I.; Dewitt, D. L.; Feig, M.; Selman, S. H. Synthetic Curcuminoids Modulate the Arachidonic Acid Metabolism of Human Platelet 12-Lipoxygenase and Reduce Sprout Formation of Human Endothelial Cells. *American Association for Cancer Research Journal* 2006, 5 (May), 1371–1383.
- [21] Tomren, M. a.; Másson, M.; Loftsson, T.; Tønnesen, H. H. Symmetric and Asymmetric Curcuminoids: Stability, Activity and Complexation with Cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics* 2007, 338 (1-2), 27–34.
- [22] Khurana, A.; Ho, C. T. High Performance Liquid Chromatographic Analysis of Curcuminoids and Their Photo-Oxidative Decomposition Compounds in *Curcuma Longa* L. *Journal of Liquid Chromatography* 1988, 11 (11), 2295–2304.
- [23] Tonnesen, H. H.; Karlsen, J.; Beijersbergen van Henegouwen, G. Photochemical Stability of Curcumin. In *Studies on curcumin and curcuminoids*; 1986; pp 116–122.
- [24] Scartezzini, P.; Speroni, E. Review on Some Indian Traditional Medicine with Antioxidant Activity. *Journal of Ethnopharmacology* 2000, 71 (1-2), 23–43.
- [25] Priyadarsini, K. The Chemistry of Curcumin: From Extraction to Therapeutic Agent. *Molecules* 2014, 19 (12), 20091–20112.
- [26] Chignell, C. F.; Bilski, P.; Reszka, K. J.; Motten, A. G.; Sik, R. H.; Dahl, T. A. Spectral and Photochemical Properties of Curcumin. *Photochemistry and Photobiology* 1994, 59 (3), 295–302.

- [27] (Guo, M. Y., Ng, A. M. C., Liu, F., Djurišić, A. B., Chan, W. K., Su, H., & Wong, K. S. (2011). Effect of Native Defects on Photocatalytic Properties of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(22), 11095–11101. doi:10.1021/jp200926u
- [28] Srikant V., Clarke D. R. (1998), On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83, 10, pp. 5447-5451.
- [29] Elias J. (2008). Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées, Université Paris 12,
- [30] Klingshirm C. (2007), ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*, 8, 6, pp. 782-803.
- [31] : A. TAABOUCHE, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser » thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2010)
- [32]. M.A. Salem, S.Y. Shaban, S.M. Ismail, Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 Using ZnO and Natural Sunlight, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, 5 (2015) 429–442.
- [33]. J. Fenolla, P. Flores, P. Hellina, C.M. Martineza, S. Navarro, Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale, *Chem. Eng. J.*, 204–206(2012)54–64.
- [34] : B. HANNANE, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [35] : S. MENAKH, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2010)
- [36] : T. BROURI, « Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [37] : C. Salim, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », thèse de magister, Université Ferhat Abass-Setif UFAS, (2012).
- [38] : C. BADRE, « Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2007)
- [39] Y. BENDAHEMA, « Étude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques », mémoire de magister, universités de Tlemcen (2011).
- [40] E. Yilmaza, Sh. Memond, M. Yilmaza, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 592-597.

- [41] N.BARKA, <<L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté>>, thèse de doctorat, universités d'Agadir (2008).
- [42] V.K.Gupt, Suhas, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [43] E. Forgacs, T.Cserhati, G. Oros, *Journal of Environmental International* 7 (2004) 953-971
- [44] S. BENDOU, <<Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture>>, mémoire de magister, université de Boumerdes (2009).
- [45] M.Dogan, Y.ZDEMIR, M.ALKAN, *Global NEST Journal*, 75(2007)701-713.
- [46] S.HAMMAMI, <<Étude de dégradation des colorants de textiles par les procédés d'oxydation avancée. application à la dépollution des rejets industriels>>, thèse doctorat université paris-Est (2008).
- [47] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, *Acta Part, A* 64 (2006) 693–697.
- [48] J. Cenens, A.Schoonheydt, *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 214-224.
- [49] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. (2006) <<Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue>>, thieme.
- [50] T. M. Wilson, *American Journal of Physiology*, 19 (1907) 647-670.
- [51] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, methylene blue using a, *Journal of Hazardous Materials*, B 84 (2001) 57-71.
- [52] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 70–80.
- [53] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman; <<Adsorptive removal of methylene blue by tea waste>>, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 53–60.
- [54] V.S.ukumaran, A. Ramalingam, *Journal of Quantum Information Science*, 1 (2011) 69-72.
- [55] F.SAIDI, <<Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée>>. Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2013).
- [56] HERMANN J.M, GUILLARD C., AGUELLERO A., TEJEDOR A., PIEDRA L., FERNANDEZ-ALBA A., -Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [57] KONSTANTINOOU K.I., ALBANIS A.T., - Photocatalytic transformation of pesticides in

aqueous titanium dioxide suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 319-335.

[58] M. R. Hoffmann; S. T. Martin; W.-Y. Choi; D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 1995, 95, 69.

[59] A. Y. Shan; T. I. M. Ghazi; S. Abdul Rashid, *Appl. Catal. A: General* 2010, 389, 1.

[60] P. Venkata; L. Reddy; K. Hyun Kim; Y. Hyun Kim, *Asian J. Atmospheric Environ.* 2011, 5-3, 181.

[61] M. A. Rauf; S. S. Ashraf, *Chem. Eng. J.* 2009, 151, 10.

[62] ROBERT D., PISCOPO A., WEBER J.V., - Selective solar photodégradation of organopollutant mixtures in water. *Solar Energy*, 77 (2004) 553-558.

[63] PAZ Y., - Preferential photodegradation- why and how? *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 774-787

[64] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V., - *Applied Catal. B: Env.* 35(2001) 117-114

[65] BASSAID S., ROBERT D., CHAIB M., - Use of oxalate sacrificial compound to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(2009) 93-97.

[66] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V., - *Applied Catal. B: Env.* 35(2001) 117-114 Le pH

[67] Ollis, D. F. *Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, 1991.

[68] Herrmann, J.-M. *Catalysis Today* 1995, 24, 157.

[69] Modestov, A. D.; Lev, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 1998, 112, 261.

[70] Chang, H. T.; Wu, N.-M.; Zhu, F. *Water Research* 2000, 34, 407.

[71] Chen, D.; Li, F.; Ray, A. K. *Catalysis Today* 2001, 66, 475.

[72] Piscopo, A. *Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau*. Thèse, Metz, 2002.

[72] Piscopo, A. *Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau*. Thèse, Metz, 2002.

[73] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials*. (2009).162, 616-645

- [74] A., Swiatkowski., M. Pakula. "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions".(2004). vol. 42, pp.3057-3069.
- [75] B. Park., Y. "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution", Water Research. (2000). vol. 36, pp. 350-355
- [76] C. Giles, D. Smith, J. Colloid interf. Sci.(1974).47,755-765.
- [77] M. Lopez-Ramon V. Stoeckli., F. Moreno -Castilla .,C. Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon,37. (2000). pp. 1215-1221
- [78] M. M. Rao, A. Ramesh, G. P. C. Rao, K. Seshaiiah, J. Hazard. Mater. (2006), B129, 123.
- [79] E. Mazzi, Aquatic Design and Rehabilitation.(2002), CHBE 465, University of British Columbia, Vancouver, BC.
- [80] G. Huamán Pino., L. Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, Minerals Engineering. (2004). 19, 380–387
- [81] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, Res. J.Chem.(2007). Environ. 7, 71–79

# CHAPITRE II

---

Synthèse et Méthodes de caractérisations

## II Chapitre II

Dans ce chapitre, on s'intéresse, en première partie, à la synthèse du nano composite (ZnO/x%curc), qui consiste à ancrer la curcumine sur la surface de ZnO par la méthode d'imprégnation humide avec différents pourcentage en curcumine. Dans la deuxième partie les produits obtenus vont être caractérisé par différentes méthodes de caractérisations.

### II.1 Synthèse du nano composite (ZnO/x%curcumine)

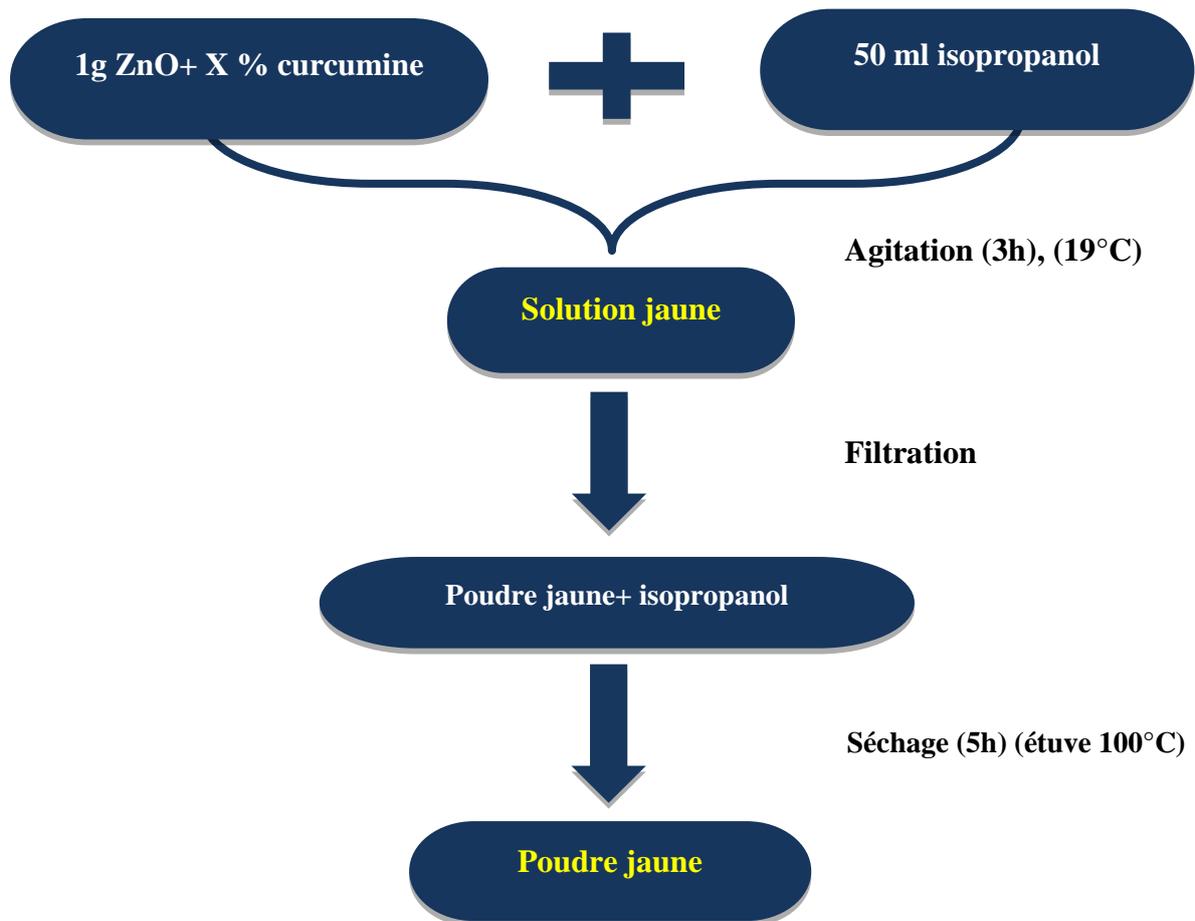
Tableau II.1 : Matériels et produits utilisés

Produits	Formule chimique	Masse molaire(g.mol-1)	Pureté	Marque
Oxyde de zinc	ZnO	81.38	99.9%	M.D.I Maghreb dental industry
Curcumine	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	368,39	99%	BIOCHEM Chemopharma
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	99.5%	SIGMA- ALDRICH
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	99.9%	GPR REACTEUR
Bromure de potassium	KBr	422.41g/mol	99.5%	LABOSI

### II.2 Protocole de Synthèses du nano composite

Le système ZnO/x% curcumine (avec x = 3, 5, 7, 10, 20) est préparé par la méthode d'imprégnation humide par ajout d'une quantité appropriée de curcumine dissoute dans l'isopropanol à 1 g de ZnO pour obtenir le x% en poids de curcumine. La solution obtenue (a) est soumise à une agitation constante à température ambiante pendant 3h. Après ce temps d'agitation, la solution est filtrée et séchée à 100°C pendant 5h, (b).

L'organigramme suivant explique bien le mode opératoire :



(a)



(b)

[Figure II.1 : (a) produit en solution, (b) produit en poudre.]

## II.3 Caractérisation des produits

### II.3.1 Introduction :

Une des techniques les plus utilisées se base sur la spectroscopie qui comprend l'interaction de l'échantillon avec une certaine forme d'énergie électromagnétique. Les méthodes spectroscopiques se basent sur l'absorption ou l'émission de radiation du spectre électromagnétique par beaucoup de molécules quand les électrons changent de niveaux énergétiques. L'interaction de l'énergie de la lumière avec la matière est utile pour déterminer les composés et leur concentration dans des mélanges de matière. Le spectre électromagnétique se situe dans la gamme des rayons- $\gamma$  jusqu'aux ondes radio de très basse énergie. Beaucoup de régions du spectre sont utilisées pour obtenir des informations sur la composition des échantillons.

### II.3.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR a apporté une contribution importante dans le domaine des sciences des macromolécules pour les raisons suivantes :

- Des informations importantes ont été obtenues sur la nature, la réactivité et les arrangements structuraux des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques.
- La présence de constituants tels que les protéines et les hydrates de carbone ont pu être mise en évidence.
- La présence ou l'absence d'impuretés inorganiques (ions métalliques, argiles) dans les fractions humiques isolées sont détectables par cette technique.
- La spectroscopie IR est adaptée aux analyses quantitatives.

En parallèle à ces études structurales, la spectroscopie IR est aussi très employée dans l'étude d'interaction entre matière organique et métaux [1].

#### II.3.2.1 Principe

L'IR est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à laquelle une fréquence de vibration est associée.

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  (domaine du moyen infrarouge) ; l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondent aux

fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et

Intramoléculaires [2].

### II.3.2.2 Théorie classique des interactions vibrationnelles

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique  $E$  des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si on admet que le dipôle électrique d'une liaison oscille à sa fréquence de vibration, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait résonance entre les deux fréquences. Les fréquences caractéristiques de vibration des liaisons peuvent être représentées simplement par le modèle d'un oscillateur harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance  $x_0$  en gardant le centre de gravité du système fixe. A la superposition des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante de raideur  $K$  du ressort et des masses en présence. La fréquence de vibration est définie par la relation approchée.

$$\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{0,5} \quad \mu = \frac{m_1.m_2}{m_1+m_2} \quad \mu \text{ étant la masse réduite}$$

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation  $x_0$  peut varier de manière continue

$$E = 1/2 kx_0^2$$

Ce modèle est applicable à l'échelle de la molécule en faisant intervenir l'aspect quantique de l'atome. Une liaison de fréquence  $\nu$  ne peut absorber une radiation caractérisée par la même fréquence, ainsi l'énergie de la liaison s'accroît de  $\Delta E = h\nu$ . D'après les conditions de normalisation de la théorie quantique, les valeurs possibles des énergies de

vibration d'une liaison sont :  $E_{\text{vib}} = h\nu (V + 0.5)$ .

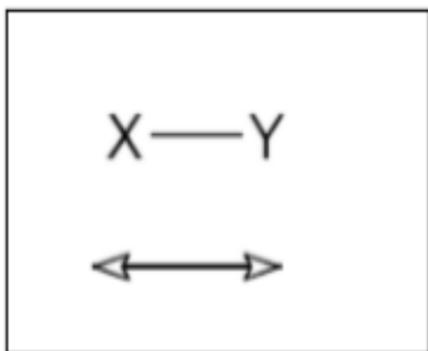
- $\nu$ : nombre quantique de vibration (en absorption  $\nu \Delta V = +1$ ).

Les fréquences caractéristiques d'une molécule donnée sont donc déterminées par la masse des atomes constitutifs, leur arrangement spatial et la force des liaisons.

Les fréquences de vibrations moléculaires et celles des radiations, sont comprises entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

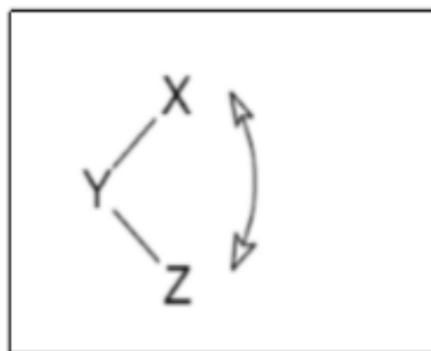
### II.3.2.3 Les modes de vibration

Des molécules linéaires et non linéaires formées de  $N$  atomes possèdent respectivement  $3N-5$  et  $3N-6$  fréquences de vibration dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et asymétriques) et les vibrations de déformations angulaires [3].



*Elongation*

(Variation de la distance interatomique)



*Déformation angulaire*

(Variation de l'angle entre deux liens adjacents)

**[Figure II.2 types de vibration [3]]**

Les spectres infrarouges de substances humiques (des polymères beaucoup plus complexes) et de leurs dérivés organiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires [4] [5].

La spectroscopie IR va permettre d'apporter des informations sur les fonctions carboxyliques et phénoliques, principaux groupements impliqués lors d'interaction avec les métaux. Le spectre infrarouge constitue une investigation au niveau moléculaire [6].

### II.3.2.4 Préparation de pastille des nanocomposite (ZnO/x%curcumine)

Un échantillon du produit (ZnO/x%curcumine) finement broyée, mélangé avec du KBr en proportion de 1% compacté sous forme de pastilles et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre de type FTIR-8400S (SHIMADZU) au laboratoire de génie physique, université IBN KHALDOUN TIARET Le spectre IR obtenu est enregistré en fonction du nombre d'onde entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$



[Figure II.3 : Spectrophotomètre de type FTIR-8400S (SHIMADZU)]

### II.3.3 Spectroscopie UV-Visible

#### II.3.3.1 Principe

La spectroscopie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert) [7].

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre d'absorption, désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales.

Elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration dans ce domaine, par application de la loi de Beer et Lambert, constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum(s) d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [7].

#### II.3.3.2 Spectre électronique

Les transitions observées ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non-liants  $n$  des atomes tels H, C, O, N.

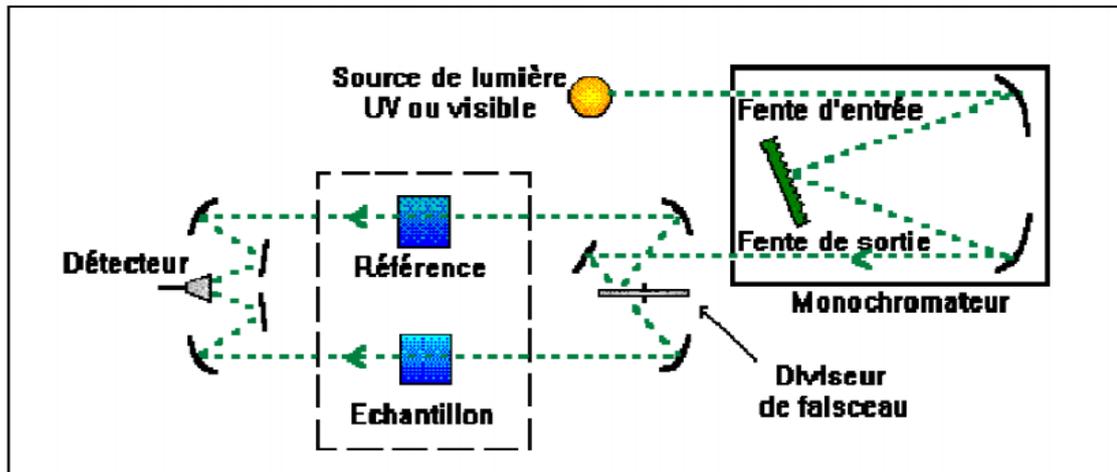
- **Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$**  Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  dans une OM anti-liante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie.
- **Transition  $n \rightarrow \sigma^*$**  Le saut d'un électron d'un doublet  $n$  des atomes O, N, S, Cl.. dans une OM  $\sigma^*$  conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines
- **Transition  $n \rightarrow \pi^*$**  Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante  $n$  à une OM anti liante  $\pi^*$ . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm [8].
- **Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$**  : Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm.

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre.

(Figure II.2) représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau. Il est constitué des éléments suivants :

- **Source** Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.
- **Monochromateur** Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie. L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde [9].

- **Diviseur de faisceau ou photomètre** La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.
- **Détecteur** Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet



[Figure II.4: Schéma représentatif d'un spectromètre UV [10]]

### II.3.3.3 L'analyse UV-visible

L'analyse UV-visible effectuée au laboratoire de génie physique de l'université IBN KHALDOUN TIARET sur le produit (ZnO/x%curcumine) dissout dans l'éthanol dans un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 600 nm



[Figure II.5 : UV-visible de marque (SHIMADZU 1650)]

### II.3.4 Diffraction des rayons X (XRD)

L'étude de la caractérisation structurale des poudres exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X. Cette technique non destructive, permet de déterminer la structure cristalline, la qualité cristalline du matériau, maille de réseau et la distance entre plans atomiques

#### II.3.4.1 Principe

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $d$ : distance de deux plans réticulaires,  $\theta$ : angle d'incidence des rayons X et  $n$ : l'ordre de diffraction.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré (2  $\theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure cristalline analysée.

Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui émet un rayonnement vers un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur.

Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre). Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode appropriée, par exemple de cuivre (Energie du rayonnement : 8047

eV ; Longueur d'onde ( $K_{\alpha 1} : 1.5404 \text{ \AA}$ ). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. L'échantillon est disposé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter: ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet  $2\theta$ . Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions qui tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\theta$  l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc  $2\theta$ . L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires  $d$  aux angles  $2\theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des microdéformations (taux d'écrouissage)[11].

#### II.3.4.2 L'analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au sein du laboratoire de synthèse et de catalyse Université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre DRX de marque Mini Flex 600 Rigaku Figure, la puissance maximale est de 600W, la tension de tube est de 40kV, le courant de tube est de 15mA.



[Figure II.6 : Diffractomètre DRX de marque Mini Flex 600 Rigaku]

#### II.4 Evaluation photocatalytique de BM sur les nano composites ZnO/x% curcumine

L'étude de la dégradation photocatalytique de BM a été réalisée dans un réacteur à température ambiante durant toute l'expérience. (La Figure II.7) donne le montage expérimental de la photodégradation. Le catalyseur ZnO/x % curcumine (avec  $x = 3, 5, 7, 10, 20$ ) est dispersé sous agitation constante avec 100ml d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (10ppm) dans l'air.

Le réacteur est irradié par 4 lampes en tungstène (lumière visible) de puissance 75W chacune, situées à côté du réacteur dans une position fixe. L'irradiation dure 90 min, un volume de 3ml de la solution est pris à intervalle de temps régulier et est filtré et analysé par spectroscopie UV-Vis ( $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ ). Une courbe d'étalonnage de bleu de méthylène est réalisée au préalable.



[Figure II.7 : Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de bleu de méthylène]

### II.5 Evaluation photocatalytique de BM sur le nano composites ZnO/5% curcumine à l'abri de l'air

L'élimination de bleu de méthylène avec le ZnO/5% curcumine a été effectuée à une température ambiante et une agitation stable avec une masse de 20mg du nano composite ZnO/5% curcumine dans 100ml d'une solution aqueuse de (10ppm). La (FigureII.8) donne le montage expérimental de la photodégradation.



[Figure II.8 : Montage expérimental montre la photodégradation sans air]

## II.6 Evaluation photocatalytique de BM sur le nano composites ZnO/5% curcumin sans agitation

Dans cette expérience on élimine le bleu de méthylène avec le ZnO/5%curcumine à une température ambiante et sans agitation. La masse du catalyseur est de 20mg dispensé dans une solution aqueuse de 100ml (10ppm). (La Figure II.9) donne le montage expérimental de la photodégradation.



[Figure II.9 : Montage expérimental montre la photodégradation sans agitation]

## II.7 Références

- [1] « Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTenb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid », *J. Catal.*, vol. 285, 2012, p. 48-60 (lire en ligne [archive]).
- [2] « The reaction network in propane oxidation over phase-pure MoVTenb M1 oxide catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 311, 2014, p. 369-385 (lire en ligne [archive])
- [3] (en) M. Aissat, S. Hamouda, N. Bettahar et B. J. Abu Tarboush, « Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin », *Cerâmica*, vol. 65, no 376, décembre 2019, p. 554–561 (ISSN 0366-6913, DOI 10.1590/0366-69132019653762671, lire en ligne [archive], consulté le 27 novembre 2019)
- [4] (en) José R. Fermin, Carlos Durante Rincón, Jaime A. Castro et José R. Fermin, « Microstructural Analysis of AgIn5VI8 (VI: S, Se, Te) Ternary Semiconductors by X-Ray Diffraction », *Materials Research*, vol. 22, no 5, 00/2019 (ISSN 1516-1439, DOI 10.1590/1980-5373-mr-2019-0752, lire en ligne [archive], consulté le 28 novembre 2019)
- [5] (en) Marcos Alves Fontes, Vladimir Henrique Baggio Scheid, David de Souza Machado et Luiz Carlos Casteletti, « Morphology of the DIN 100Cr6 Case Hardened Steel after Plasma Nitrocarburizing Process », *Materials Research*, vol. 22, no 3, 00/2019 (ISSN 1516-1439, DOI 10.1590/1980-5373-mr-2018-0612, lire en ligne [archive], consulté le 27 novembre 2019)
- [6] (en) Fu Han-guang, Yang Yong-wei, Cheng Xiao-le et Qu Yin-hu, « Effect of Quenching Process on Microstructure and performance of High-Boron High-Speed Steel », *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 24, no 3, 00/2019 (ISSN 1517-7076, DOI 10.1590/s1517-707620190003.0769, lire en ligne [archive], consulté le 28 novembre 2019)
- [7] S.B.Savvin, *Talanta*. PergmonPress Ltd. 8 ; 673e de Spectroscopie. (1961) d’Absorption UV, pour l’Etude de l’Emission de NO dans la Chambre de Combustion d’un Moteur à Allumage Commandé, Soutenu le 20 décembre 2004, à l’Ecole Polytechnique de l’Université d’Orléans.
- [8] DOI: "A New Method of Chemical Analysis", A. W. Hull, *J. Am. Chem. Soc.* "41", pp1168–1195 (1919)
- [9] Philippe Lours et Fabien Baillon, *Au Cœur des Matériaux Cristallins*, 2.124/03/2015
- [10] Christophe Aronica et Erwann Jeanneau : *Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines*, 2009
- [11] P. Griffiths et J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Blackwell, 2007, 2nd éd. ISBN 0-471-19404-2

# CHAPITRE III

---

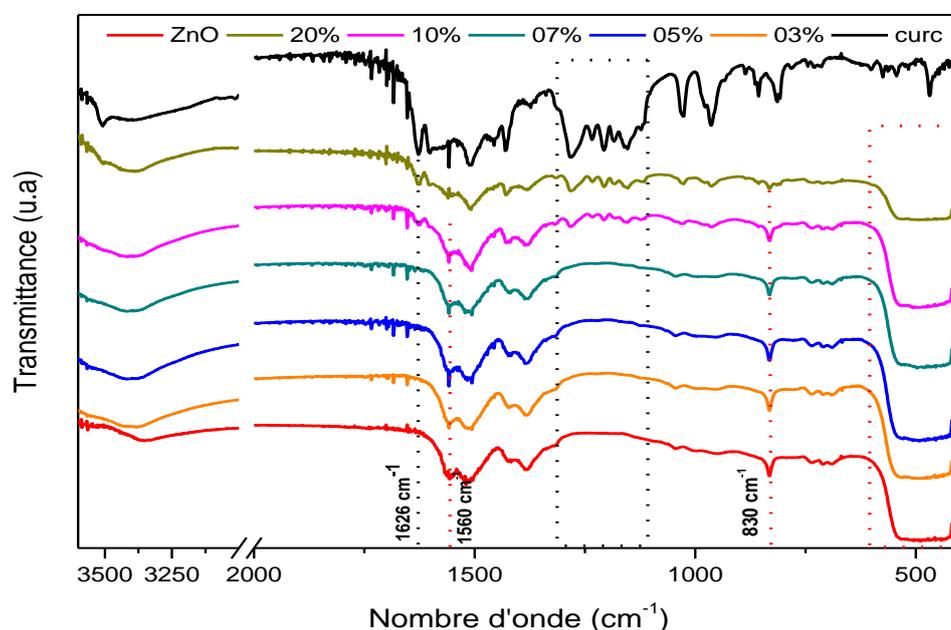
Résultats et discussions

### III Chapitre III

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'élimination du colorant, le bleu de méthylène (B.M), à partir des solutions aqueuses par les matériaux (l'oxyde de zinc et la curcumine) et par le nanocomposite ZnO/x%curcumine.

#### III.1 Etude par spectroscopie infra rouge a transformée de fourrier (IR-TF) :

Les spectres IR de ZnO, de la curcumine et des nanocomposites ont été enregistrés dans la portée  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , et ils sont donnés dans la Figure III. 1.



[Figure III.1: le spectre IR de ZnO seul, curcumine seul, et les nanocomposites ZnO/x%curc]

A partir de cette figure, nous retrouvons les bandes caractéristiques de ZnO et de la Curcumine. En bon accord avec celles reportées dans la littérature [1] [2] :

- Large bande de vibration située à  $400\text{ cm}^{-1}$  (cadre rouge sur la figure) correspond à la liaison Zn-O.
- Toutes les bandes caractéristiques de ZnO apparaissent dans les nanocomposites (ZnO/x% cur) et qui diminuent en intensité en fonction de l'augmentation du pourcentage de la curcumine.

- Des larges pics à  $3434\text{ cm}^{-1}$  à  $1330\text{ cm}^{-1}$  et à  $1670\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence qui est dû à humidité atmosphérique [4-5]

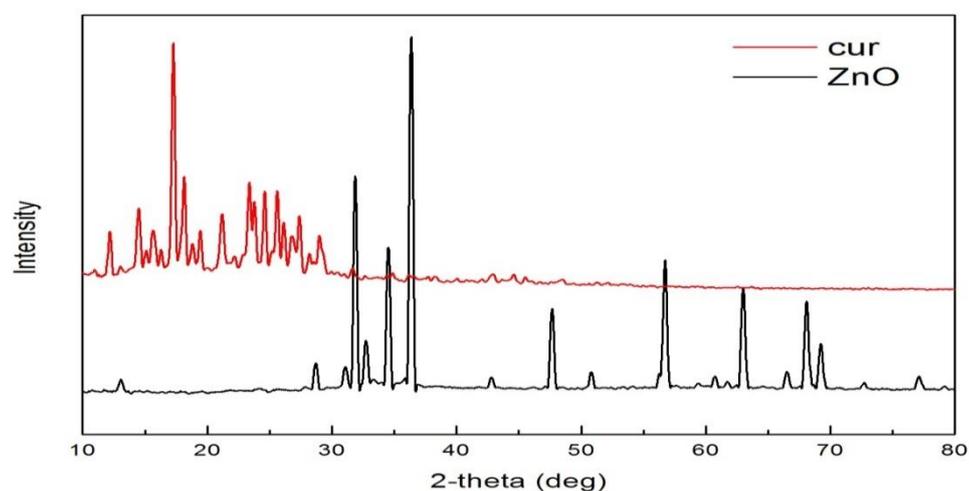
Les pics caractéristiques de la curcumine apparaissent clairement à partir du nanocomposite (ZnO/10% curcumine) et sont représentés dans le tableau ci-dessous [3].

**Tableau III.1** : Pics d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR du ZnO et de la curcumine et des composites ZnO/curc.

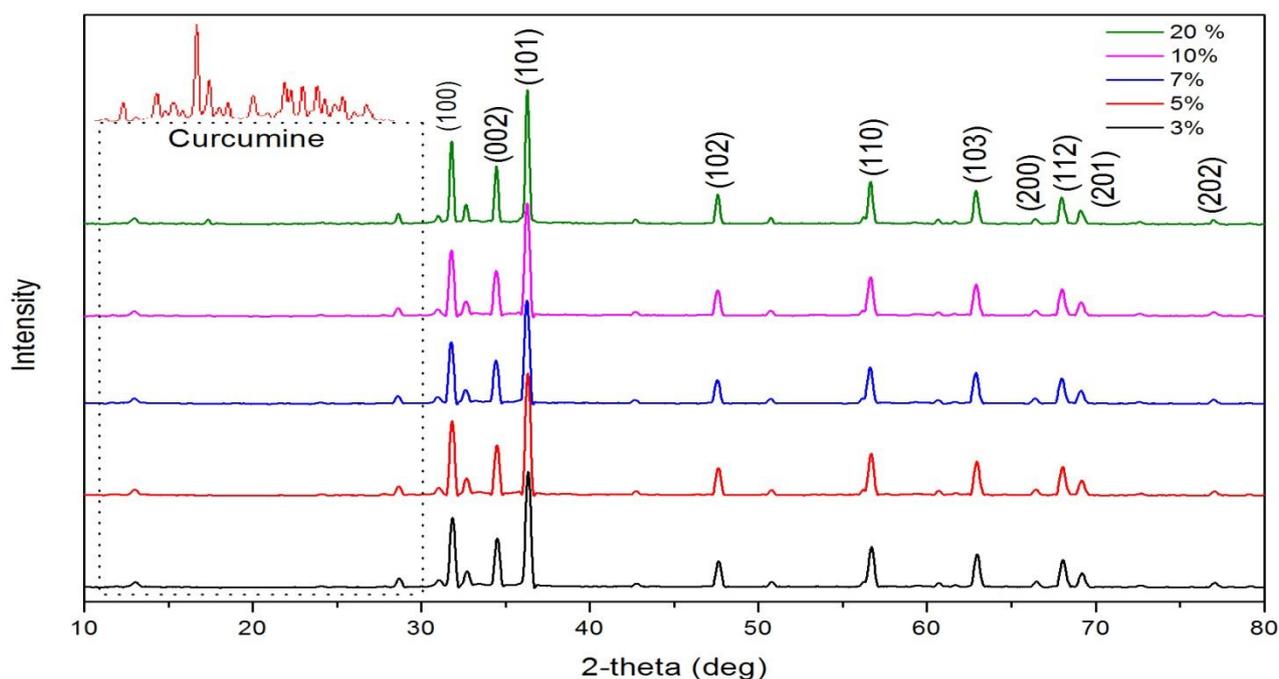
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
<b><math>1626\text{ cm}^{-1}</math></b>	Vibrations d'étirement chevauchantes d'alcènes (C=C) et carbonyle (C=O)
<b><math>1599\text{ cm}^{-1}</math></b>	Vibrations d'étirement benzène
<b><math>1505\text{ cm}^{-1}</math></b>	Vibrations de C=O et C=C
<b><math>1420\text{ cm}^{-1}</math></b>	Vibrations de flexion oléfinique de C-H
<b><math>1278\text{ cm}^{-1}</math></b>	Vibrations d'étirement aromatique C-O
<b><math>1024\text{ cm}^{-1}</math></b>	Vibrations d'étirement C-O-C
<b><math>400\text{ cm}^{-1}</math></b>	La liaison Zn-O

### III.2 Caractérisation par DRX

L'identification des phases cristallines de la poudre de nos échantillons (l'oxyde de zinc, la curcumine, les nanocomposites ZnO/x% curcumine préparés avec des taux de charge (3%, 5%, 7%, 10% et 20%)) a été réalisée sur une plage de balayage de  $10^\circ$  jusqu'à  $80^\circ$ . Les diffractogrammes sont présentés dans les figures III.2 et III.3 ci-dessous :



[Figure III.2: DRX de ZnO et de curcumine pur]



[Figure III.3 : Difractogrammes RX des nanocomposites]

Les résultats des DRX montrent que, dans le cas de la curcumine pure, tous les pics sont observés sur le spectre entre  $[10^\circ, 30^\circ]$  de 2-theta. Ce qui indique que la curcumine est un matériau organique de nature semi-cristallin. Dans le cas des nanocomposites ZnO/x% curcumine, les spectres DRX montrent que le pic le plus intense de la curcumine pure apparaît seulement dans les nanocomposites ZnO/10% cur et ZnO/20% Cur. Pour des pourcentages en curcumine inférieurs à 10% ce pic est absent.

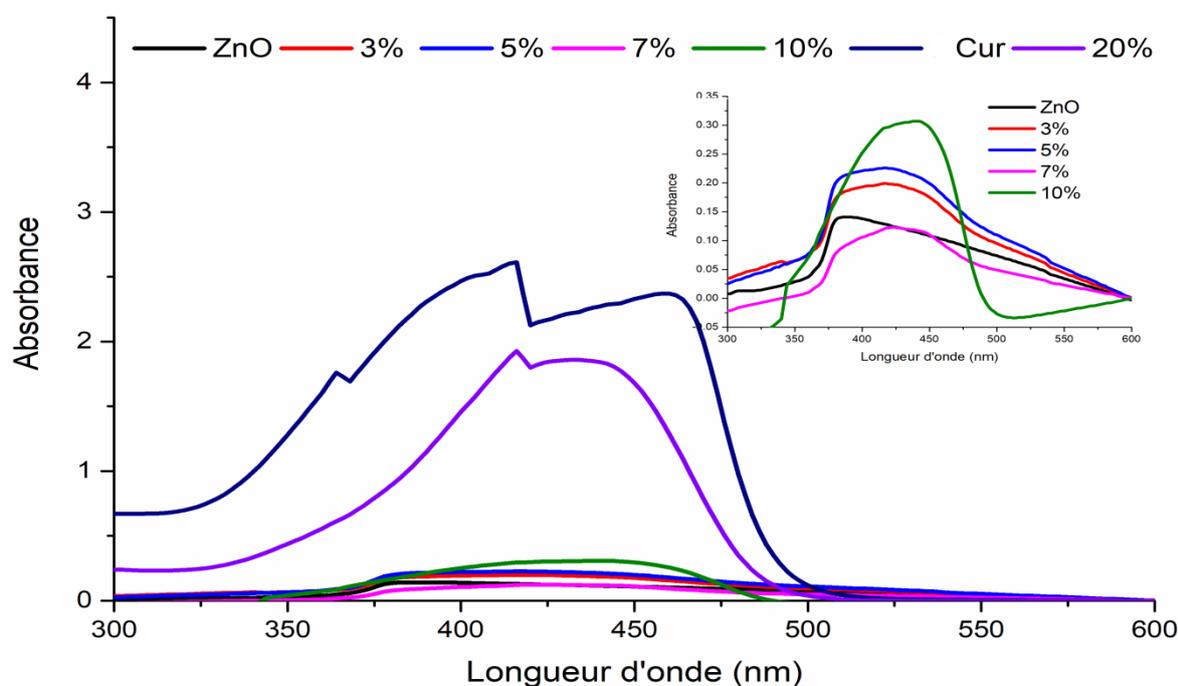
La totalité des pics de ZnO sont présents dans tous les pourcentages des nanocomposites, Ceci montre que la présence de la curcumine dans les nanocomposite ne perturbe pas la stabilité structurale de ZnO.

### III.3 Caractérisation optique par UV-Visible :

Afin d'examiner l'absorption de la curcumine dans le domaine de UV-Visible, un échantillon de la curcumine est finement divisé, bien dispersée dans l'éthanol sous agitation dans l'ultrason pendant 20 min et ensuite analysé dans la gamme de 300 à 600 nm.

Les spectres d'absorption UV-Visible de la curcumine pure, de ZnO pur et des nanocomposites sont présentés dans (la figure III.4).

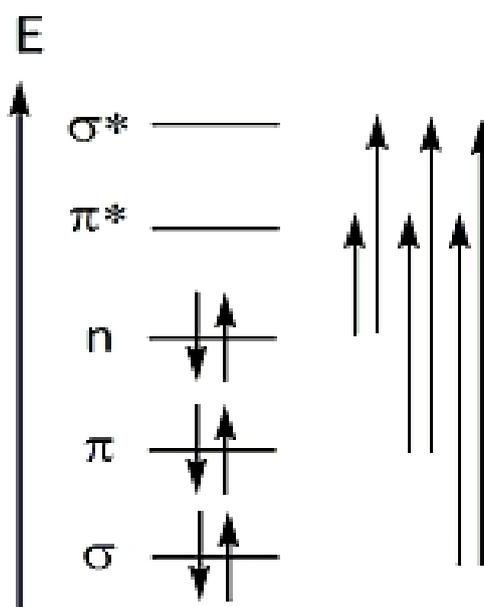
Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible, il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .



[Figure III.4 : Spectre UV-Visible de ZnO pur, curcumine pure, et des nanocomposite ZnO/x% curc]

On remarque que le spectre de ZnO est constitué de bandes larges. De nombreuses transitions énergétiquement proches sont donc réalisées. Or si les transitions électroniques sont bien responsables de ces absorptions, les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles, au sein d'un même niveau électronique, peuvent conduire à des transitions énergétiquement du même ordre de grandeur, partant et aboutissant aux mêmes niveaux électroniques mais mettant en jeu des niveaux vibrationnels et rotationnels différents. Différents rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes légèrement différentes conduisent alors à différentes transitions énergétiquement très proches et ainsi à des bandes d'absorption.

Dans le cas de molécule organique (curcumine) l'intensité de bande d'absorbance est large, les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux liaisons ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :



[Figure III.5 : Ordre relatif des niveaux électroniques dans une molécule]

Dans les nanocomposites, on remarque un déplacement de longueur d'onde maximal  $\lambda_{\max}$  de (390 nm) vers (460 nm) et une augmentation de la bande d'absorption avec l'augmentation du taux de curcumine dans la matrice de ZnO, dû à la présence de liaisons multiples et de doublets non liants, qui permet en général une bonne absorption dans l'UV-Visible. De plus, la conjugaison du système  $\pi$  conduit à un resserrement des niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ .

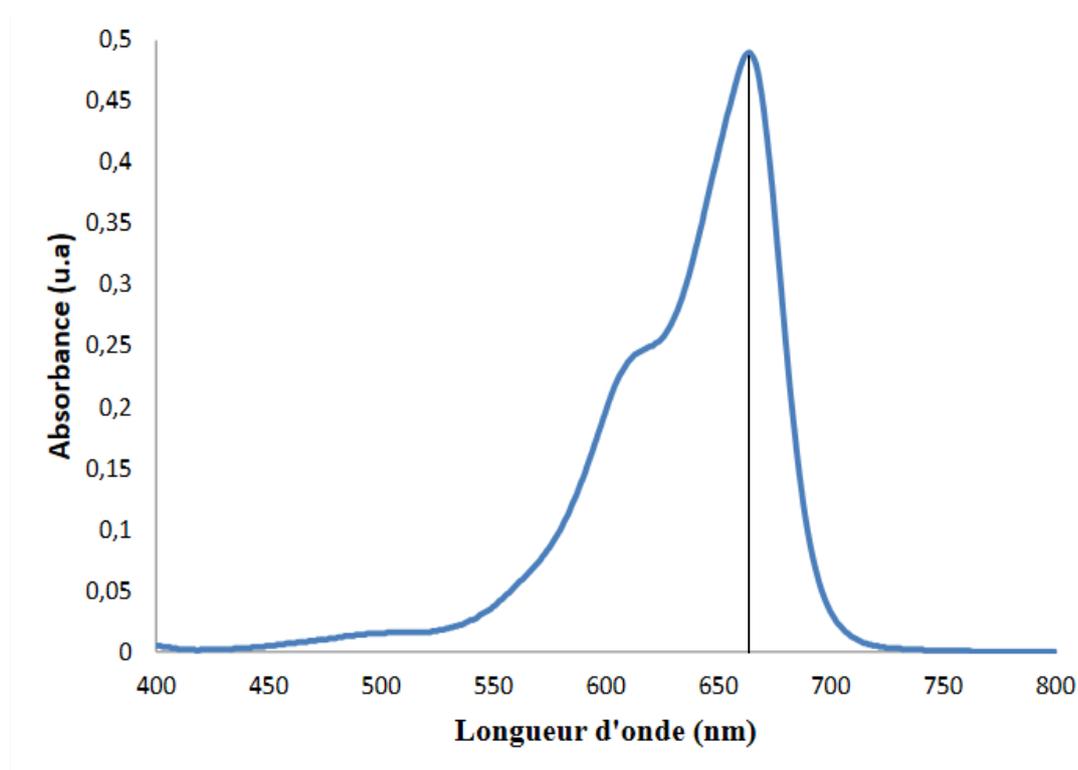
### III.4 Evaluation photocatalytique

Pour accélérer la mise à l'équilibre de la solution des colorants avec les matériaux tests, ces derniers sont finement divisés afin d'augmenter la surface de contact solide/liquide. Les essais sont réalisés en réacteur dans le noir avec une agitation. L'étude des cinétiques de dégradation est réalisée avec une concentration de bleu de méthylène de 100mg/l, à température ambiante.

#### III.4.1 Etalonnage des solutions

Le spectre d'absorption UV-Visible du BM présente un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=664\text{nm}$  (Figure III.6) La préparation d'une gamme étalon conduit à la construction d'une courbe d'étalonnage à cette longueur d'onde. Puis la mesure de

l'absorbance, à  $\lambda_{\max}$ , d'un échantillon à l'équilibre, permet de déterminer les concentrations de BM dans la solution.



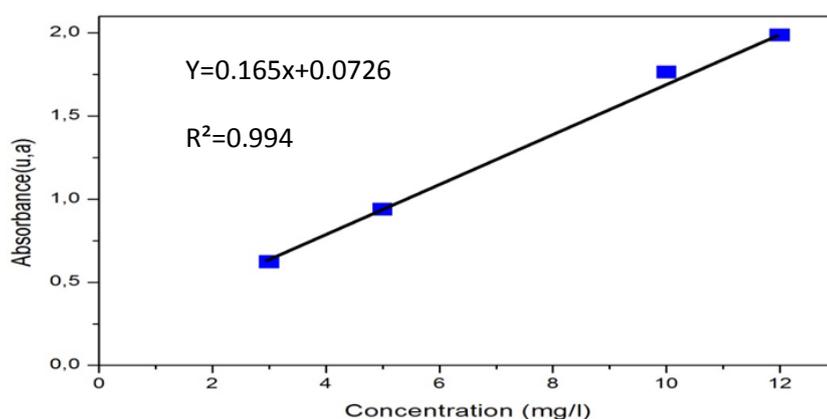
[Figure III.6 : Spectre UV-Visible de BM]

Une courbe d'étalonnage de bleu méthylène a été tracée à partir de quatre solutions à différentes concentrations. Les résultats de l'étalonnage sont donnés dans le Tableau III.2

**Tableau III.2:** Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène

Concentration (mg/l)	0	3	5	7	12
Absorbance	0	0.623	0.939	1.765	1.987

La Figure III.7 donne la courbe de l'étalonnage de BM en mesurant l'absorbance en fonction de la concentration.



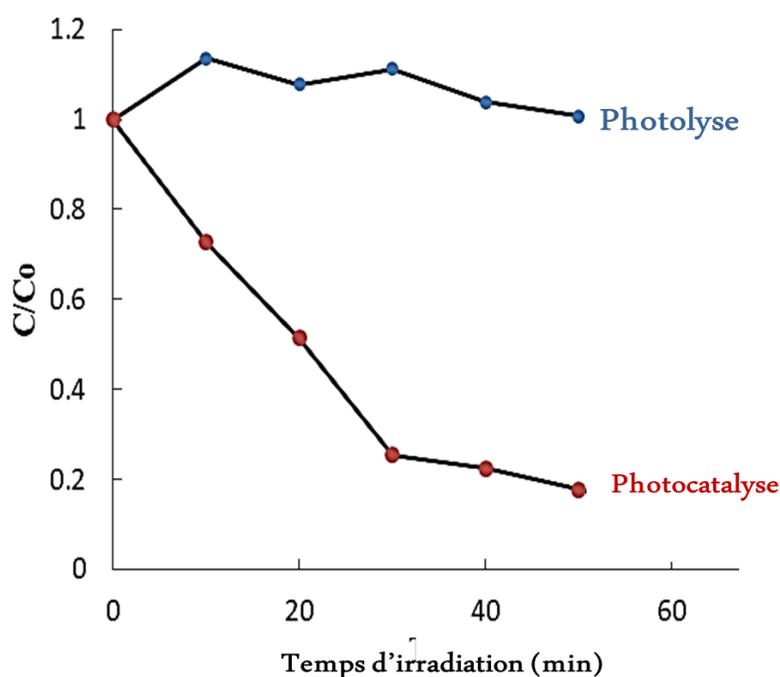
[Figure III.7: Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène]

### III.4.2 La nature réelle du procédé photocatalytique

Comme c'est mentionné dans la littérature, le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit de puissants radicaux libres oxydants, permettant la dégradation des composés adsorbés à sa surface. Le semi-conducteur convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction. Cela provoque l'activation des sites du semi-conducteur et la dégradation moléculaire des composés présents. Le procédé de dégradation consiste alors en une succession d'oxydations radicalaires, initiées par des oxydants forts tels que les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , lesquels sont directement générés par la photolyse de molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs du catalyseur [6]. Dans ce contexte, des tests ont été réalisés pour deux conditions différentes :

- Sous irradiation visible en l'absence du catalyseur (photolyse),
- Sous irradiation visible en présence du catalyseur (photocatalyse).

(La Figure III.8) donne la variation de la concentration normalisée  $C/C_0$  du BM en fonction du temps d'irradiation  $t$ .

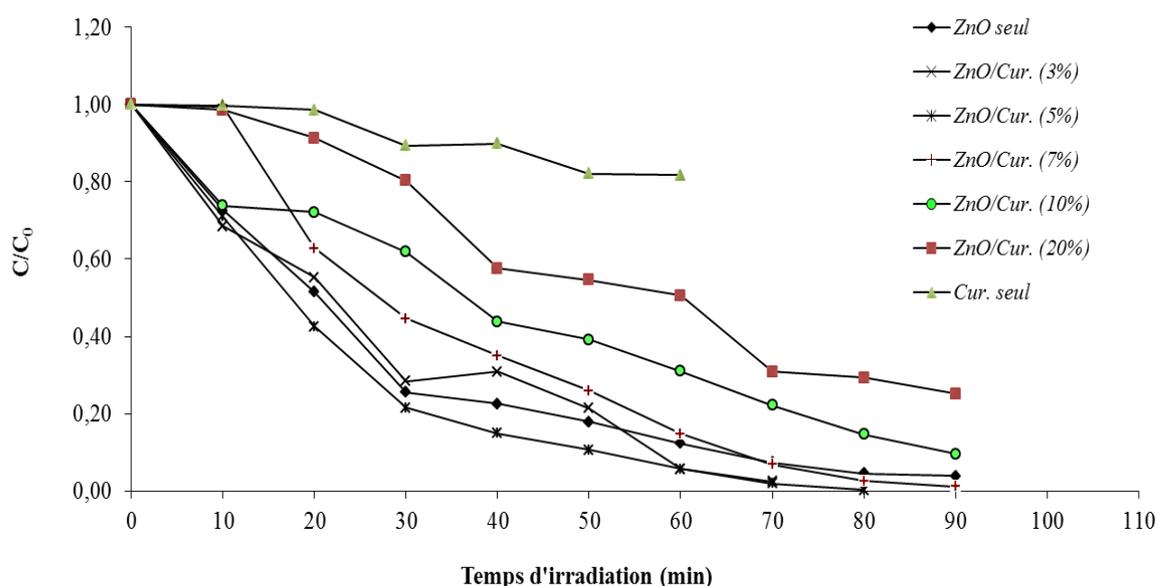


[Figure III.8 : Concentration normalisée  $C/C_0$  du BM en fonction du temps  $t$ , sous irradiation visible en l'absence du catalyseur (photolyse) et sous irradiation visible en présence du catalyseur (photocatalyse)]

Comme on peut le voir sur cette figure, dans le cas du test sous irradiation visible sans le catalyseur (photolyse), aucune dégradation du colorant (BM) n'est observée pendant les 50 minutes d'irradiation. Dans le deuxième cas (photocatalyse), c'est-à-dire lorsque le catalyseur est dispersé dans la solution du BM, lequel est exposé à la lumière visible, la concentration du BM diminue de façon très rapide. Environ 82 % du colorant est éliminé pendant les 50 minutes du temps d'irradiation. Cela indique que le système fonctionne bien dans le régime photocatalytique pur.

#### III.4.3 Etude de l'élimination de bleu de méthylène

La Figure III.9 donne la concentration relative du (BM),  $C/C_0$ , en fonction du temps sous irradiation visible. Il ressort de cette Figure que la photodécomposition de BM consiste en une adsorption du polluant sur les sites actifs des catalyseurs, suivie d'une dégradation photochimique. Au cours de ce processus, on observe une diminution continue de la concentration relative de BM et le taux de décoloration maximal de BM est de 99.7% au bout de 80 min.



[Figure III.9 : Dégradation photocatalytique de BM (BM=10mg/l) en présence de ZnO/x%curc à PH naturel]

Tableau III.3 : Taux de décoloration maximal de BM sur les composites ZnO/x%curc après 90 min d'irradiation sous UV.

Matériaux Composites	Taux de décoloration Maximal (%)
Curcumine pur	18.3
ZnO/3% curc	97.5
<b>ZnO/5% curc</b>	<b>99.7</b>
ZnO/7% curc	98.9
ZnO/10% curc	90.5
ZnO/20% curc	74.8
ZnO pur	96.6

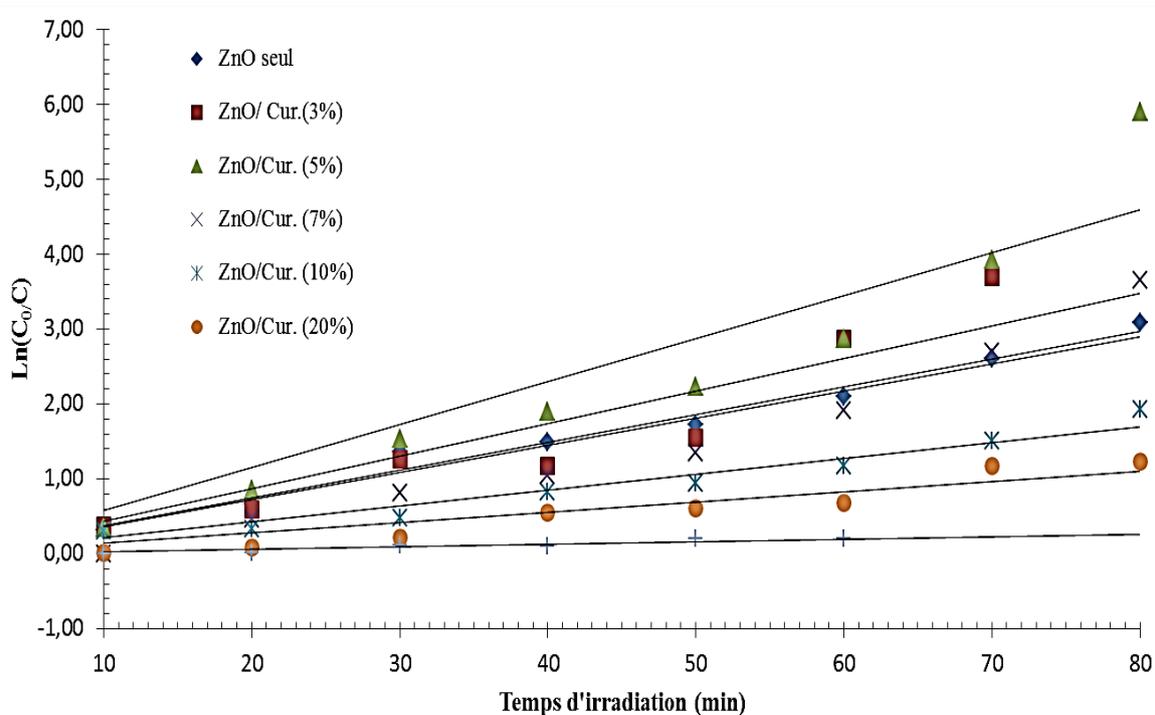
La relation linéaire entre  $\log (C_0/C)$  et le temps d'irradiation (t), présentée dans la Figure III.10 montre que ce processus suit une cinétique d'ordre un dans la gamme de concentrations étudiées. En effet, à faible concentration initiale en polluant, la constante de vitesse apparente  $k_{app}$ , peut être déterminée à partir de l'équation simplifiée suivante:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} \cdot t$$

Et le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$$

Les valeurs des constantes de vitesses apparentes ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont listées dans (le Tableau III.4), lesquels révèlent un effet significatif et favorable de l'ajout de la curcumine sur la dégradation photocatalytique de BM en présence de ZnO.



[Figure III.10 : la transformation linéaire  $\ln(C_0/C)=f(t)$  de la dégradation du BM en présence de ZnO/x% curc (x=0,3,5,7,10,20)]

**Tableau III.4** : Les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM sur ZnO en présence de la curcumine.

Matéux	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
ZnO seul	3.70E-02	18.7	0.98
ZnO/Cur. (3%)	4.40E-02	15.8	0.85
<b>ZnO/Cur (5%)</b>	<b>5.70E-02</b>	<b>12.2</b>	<b>0.87</b>
ZnO/Cur. (7%)	3.60E-02	19.3	0.87
ZnO/Cur. (10%)	2.10E-02	33.0	0.94
ZnO/Cur. (20%)	1.30E-02	53.3	0.88
Cur. Seul	3.00E-03	231.0	0.84

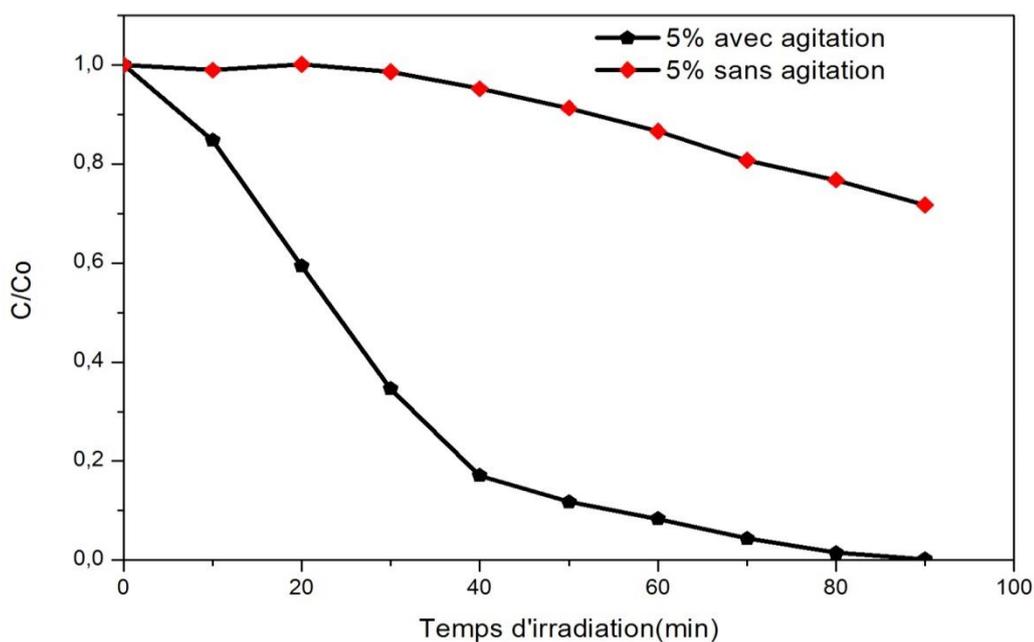
A l'analyse du Tableau ci-dessus, il ressort ce qui suit :

- Les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites (Figure III.10), comprises entre 0,84 et 0,98, indiquent et confirment que la dégradation photocatalytique de BM peut être décrite par un modèle cinétique d'ordre 1.
- Les constantes des vitesses apparentes diminuent avec l'augmentation du taux en curcumine dans le mélange,
- Les valeurs de la constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) et du temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) du mélange **ZnO/5% curcumine** montrent une bonne activité photocatalytique, et elles sont égales respectivement à  $5.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et **12.2 min.**, lequel fera l'objet de l'étude de l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur la dégradation photocatalytique.

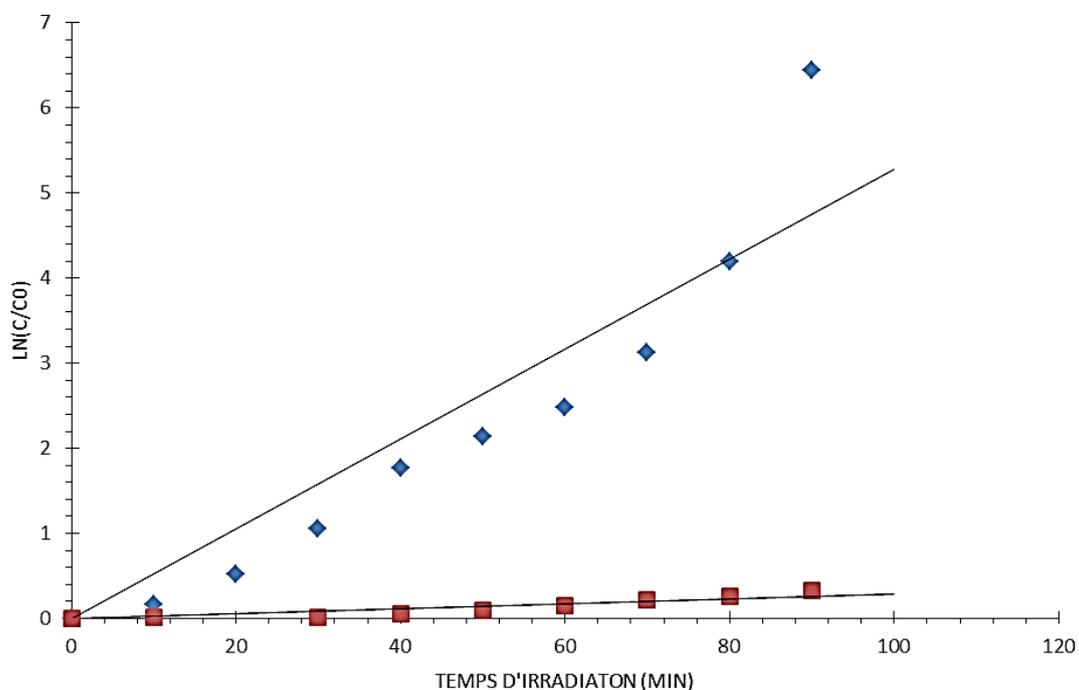
#### III.4.4. Effet de quelques paramètres physico-chimiques sur la dégradation Photocatalytique

##### III.4.4.1 L'effet de l'agitation

Les figures III.11 et III.12 donnent les résultats de l'étude de l'effet de l'agitation sur la vitesse de dégradation photocatalytique du BM. Le tableau III.4 donne les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau **ZnO/5% curcumine** avec et sans agitation.



[Figure III.11 : Effet de l'agitation sur la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau ZnO/5% curcumine]



[Figure III.12: La relation linéaire  $\ln(C/C_0) = f(t)$  de la photodégradation photocatalytique du BM en présence du matériau ZnO/5% curcumine avec et sans agitation]

**Tableau III.4:** Les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau **ZnO/5% curcumine** avec et sans agitation

Matériaux	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
ZnO/Cur. (5%) avec agitation	5.7E-02	12.2	0.87
ZnO/Cur. (5%) sans agitation	0.30E-02	231	0.82

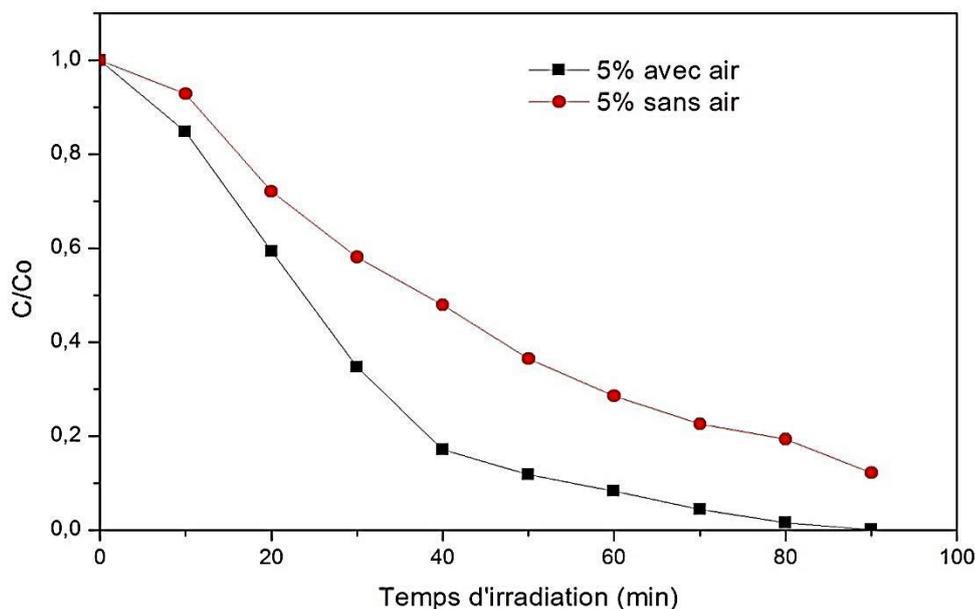
Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation du BM avec agitation est 19 fois supérieure à celle sans agitation. Ceci peut être attribué à :

- l'agitation de la solution qui augmente le contact entre le catalyseur et le colorant,
- lorsque la solution est agitée, les particules du catalyseur sont mieux exposées à la lumière tandis que la solution non agitée, seul l'hémisphère supérieur est exposé à la lumière.

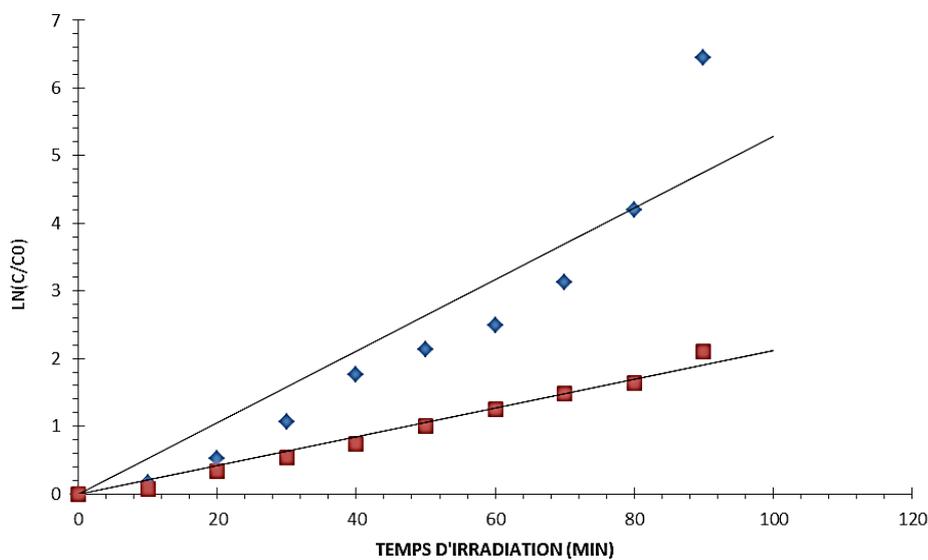
Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en littérature [7]

#### III.4.4.2 L'effet de l'air ( $O_2$ )

Il est bien connu dans la littérature que la présence de l'oxygène en solution est d'une importance primordiale concernant la dégradation photocatalytique des molécules organiques [8]. Pour cela, nous avons mené un test de dégradation photocatalytique du BM à l'abri de l'air ( $O_2$ ). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.13 et III.14. Le tableau III.5 donne les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau **ZnO/5% curcumine** à l'abri de l'air.



[Figure III.13: Effet de l'air ( $O_2$ ) sur la dégradation photocatalytique du BM en Présence du matériau ZnO/5% curcumine



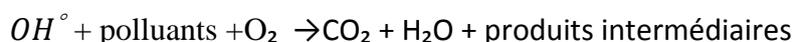
[Figure III.14 : La relation linéaire  $\ln(C/C_0) = f(t)$  de la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau ZnO/5% curcumine à l'air et à l'abri de l'air

**Tableau III.5** Les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique du BM en présence du matériau **ZnO/5% curcumine** à l'air et à l'abri de l'air.

<i>Matériaux</i>	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ ( $min$ )	$R^2$
ZnO/Cur. (5%) à l'air (O <sub>2</sub> )	5.70E-02	12.2	0.87
ZnO/Cur. (5%) à l'abri de l'air (O <sub>2</sub> )	2.1E-02	33	0.97

Comme on peut le voir sur la figure III.13 que la présence de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène dans le milieu hétérogène (catalyseur/Lumière), accélère la dégradation photocatalytique du colorant (BM). En effet, la vitesse de disparition du BM, dans le cas du test en présence de l'air, est multipliée par un facteur d'environ 3 par rapport à celle du test à l'abri de l'air. Cette accélération peut être due à l'inhibition de la recombinaison des charges (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), qui est un facteur limitant l'efficacité de la Dégradation photocatalytique. La présence de l'oxygène favorise la séparation des Charges, et par conséquent, la production davantage de radicaux  $O_2^{\circ-}$  et  $OH^{\circ}$  dans le milieu, permettant la dégradation des composés adsorbés à la surface du catalyseur [9].

L'équation de la réaction de dégradation photocatalytique en présence de l'oxygène est donnée comme suit :



### III.5 Références

- [1] [Stan, M., Popa, A., Toloman, D., Silipas, T. D., & Vodnar, D. C. (2016). Antibacterial and antioxidant activities of ZnO nanoparticles synthesized using extracts of *Allium sativum*, *Rosmarinus officinalis* and *Ocimum basilicum*. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 29(3), 228-236.
- [2] Chen, X., Zou, L. Q., Niu, J., Liu, W., Peng, S. F., & Liu, C. M. (2015). The stability, sustained release and cellular antioxidant activity of curcumin nanoliposomes. *Molecules*, 20(8), 14293-14311.]
- [3][Yallapu, M.M.; Jaggi, M.; Chauhan, S.C.  $\beta$ -Cyclodextrin-curcumin self-assembly enhances curcumin delivery in prostate cancer cells. *Colloids Surf. B* 2010, 79, 113–125.]
- [4] Sher Bahadar Khan, Mohamed Rahman and Khalid Alamry; An assessment of zinc oxide nanosheets as a selective adsorbent for cadmium; *nanoscale research letters*, 2013,8; 377.
- [5] Thilagavathi Thirugnanam; Effect of polymers (PEG on PVP) on sol –gel synthesis of microsized zinc oxide; *Journal of nanomaterials volume 2013* (2013), Article ID 3621
- [6] Mokhbi Y., Korichi M., Sidrouhou H.-M., Chaouche K., *Energy Procedia* 50 ( 2014 ) 559 – 566].
- [7] [Z.M. Abou-Gamra, M.A. Ahmed, Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye, / *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 160 (2016) 134–141].
- [8] [S.Bassaid, D. Robert, M. Chaib, Use of oxalate sacrificial compound to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(2009) 93-97.].
- [9][A.L. Linsebiciier, G. Lu, J.T.Yates, - Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735-758.] .

# **CONCLUSION**

---

Générale

### Conclusion générale

Mon travail concerne principalement, dans une première partie, à l'élaboration et la caractérisation d'un nanocomposite, le **ZnO/x% curcumine** (avec  $x = 3, 5, 7, 10$  et  $20$ ) où la curcumine (un colorant naturel) est incorporée, par la méthode d'imprégnation humide, sur la surface des nanoparticules de ZnO afin d'améliorer ses performances photocatalytiques en raison des caractéristiques d'absorption de la curcumine dans la région visible.

- A partir des résultats des spectres IR, nous retrouvons les bandes caractéristiques de ZnO et de la Curcumine, lesquels sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature :
  - Large bande de vibration située à  $400 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison Zn-O.
  - Toutes les bandes caractéristiques de ZnO apparaissent dans les nanocomposites (ZnO/x% curcumine) et qui diminuent en intensité en fonction de l'augmentation du pourcentage de la curcumine.
- Les résultats des DRX des nanocomposites ZnO/x% curcumine montrent que le pic le plus intense de la curcumine pure apparaît seulement dans les nanocomposites ZnO/10% cur et ZnO/20% Cur. Pour les pourcentages en curcumine inférieurs à 10% ce pic est absent et que la totalité des pics de ZnO sont présents dans tous les nanocomposites. Ceci montre bien que la présence de la curcumine dans les nanocomposites ne perturbe pas la stabilité structurale de ZnO.
- Les résultats des spectres UV-Visible des nanocomposites montrent un déplacement de la longueur d'onde maximal  $\lambda_{\text{max}}$  de 390 nm vers 460 nm et une augmentation de la bande d'absorption avec l'augmentation du taux de curcumine dans la matrice de ZnO, cela est dû à la présence de liaisons multiples et de doublets non liants, qui permet en générale une bonne absorption dans l'UV-Visible. De plus, la conjugaison des électrons du système  $\pi$  conduit à un resserrement des niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ .

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'il est possible d'améliorer les propriétés photocatalytiques de ZnO en le combinant avec la curcumine pour l'élimination d'un polluant organique, le Bleu de Méthylène (BM), en solution aqueuse.

- Les résultats de l'évaluation photocatalytique montrent une meilleure dégradation du BM pour un taux de 5% en Curcumine, qui peut être considéré comme la valeur

## Conclusion générale

---

optimale dans notre étude. Au-delà de 5% en Curcumine, un déclin dans l'activité photocatalytique est observé.

- L'étude de l'effet du paramètre de l'agitation montre que la vitesse de dégradation du BM est 19 fois supérieure à celle sans agitation et la présence de l'air ( $O_2$ ) dans la solution accélère la dégradation photocatalytique du colorant BM par rapport à l'abri de l'air.

L'amélioration significative des propriétés photocatalytiques de ZnO, induite par l'ajout de la curcumine dans le domaine du visible, peut être due à l'augmentation de la concentration en espèces réactives dans la solution, tels que les radicaux superoxydes ( $O_2^{\cdot-}$ ) et hydroxyles ( $OH^\cdot$ ).

## Résumé

L'objectif de ce travail porte sur la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques à base d'un oxydant métallique semi-conducteur (ZnO) et la curcumine, et aussi de valoriser ce matériau pour des fins environnementales, et de tester ses propriétés adsorbantes sur un colorant organique le bleu de méthylène. Le nanocomposite est préparé par la méthode d'imprégnation humide en présence de la curcumine avec différent pourcentage de masse (3%,5%,7%,10%,20%). La caractérisation des matériaux synthétisés par les méthodes d'analyse (IR,UV-Visible, DRX) confirme leurs structures. La DRX nous montre clairement l'incorporation de la curcumine dans la matrice du ZnO. L'étude de la cinétique de fixation montre que les matériaux synthétisés présentent une bonne affinité sur le colorant BM avec un taux de fixation 96.6% pour le ZnO pur et 99.7% pour le ZnO/5%curcumine.

**Mots clé :** Curcumine, Oxyde de Zinc, Bleu de méthylène, Photocatalyse

## ABSTRACT

The objective of this work relates to the synthesis of organic / inorganic hybrid materials based on a semiconductor metal oxidant (ZnO) and curcumin, and also to valorize this material for environmental purposes, and to test its adsorbent properties. methylene blue on an organic dye. The nanocomposite is prepared by the wet impregnation method in the presence of curcumin with different mass percentage (3%, 5%, 7%, 10%, 20%). The characterization of the materials synthesized by the analytical methods ( IR, UV-Visible, DRX) confirms their structures. XRD clearly shows us the incorporation of curcumin into the ZnO matrix. The study of the binding kinetics shows that the materials synthesized have a good affinity for the BM dye with a binding rate of 96.6% for pure ZnO and 99.7% for ZnO / 5% curcumin.

**Key words:** Curcumin, Zinc Oxide, Methylene Blue, Photocatalysis

## ملخص

يتعلق الهدف من هذا العمل بتركيب المواد الهجينة العضوية / غير العضوية بناءً على مادة مؤكسدة معدنية شبه موصلة (ZnO) والكرمين، وكذلك تثمين هذه المادة للأغراض البيئية، واختبار خصائصها الممتازة على صبغة عضوية الميثيلين الأزرق. يتم تحضير المركب النانوي بطريقة التثريب الرطب بوجود الكرمين بنسب كتلية مختلفة (3%، 5%، 7%، 10%، 20%). توصيف المواد المركبة بالطرق التحليلية (IR، UV-Vis، DRX) يؤكد هياكلها. يوضح لنا XRD دمج الكرمين في مصفوفة ZnO. تظهر دراسة حركية الربط أن المواد المصنعة لها تقارب جيد مع صبغة BM بمعدل ربط 96.6% للزنك النقي و 99.7% لـ ZnO / 5% كرمين.

الكلمات الأساسية: الكرمين، أكسيد الزنك، الميثيلين الأزرق