



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

Mr TADJ Azzeddine et Mr TISSOURASSI Oussama

Sur le thème

Valorisation des déchets alimentaires par la préparation d'un bioadsorbant. Application à l'adsorption des colorants textiles.

Mr GUENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mr BELKHODJA Abdelmadjid	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme BENKHALED Amal	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme LANSARI Imène	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice

2024/2025

DÉDICACES

Avant toute chose, je rends grâce à **Allah**, Le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la force, la sagesse et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce travail. C'est grâce à Sa guidance et à Ses bénédictions que la réalisation de ce projet a été possible.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours.

Mes remerciements les plus sincères vont à ma famille, dont l'amour, le soutien moral et la confiance n'ont jamais failli. Leur présence constante, dans les moments de doute comme dans ceux de réussite, a été une véritable source de motivation.

Je remercie également mes parents pour leurs sacrifices, leur patience et leurs encouragements inconditionnels, qui m'ont permis d'avancer avec sérénité et détermination.

Un grand merci à mes amis, pour leur écoute, leurs conseils, leur bonne humeur et leur soutien tout au long de cette aventure. Leur présence a rendu ce chemin bien plus agréable et enrichissant.

À toutes ces personnes chères à mon cœur, je vous adresse ma reconnaissance la plus profonde.

TADJ Azzeddine

DÉDICACES

Avant tout, je remercie **Dieu**, Le Tout-Puissant, pour m'avoir offert la force, la sagesse et la persévérance qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Sans Sa guidance et Ses bénédictions, ce projet n'aurait pu voir le jour.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à celles et ceux qui ont été à mes côtés tout au long de ce parcours.

Un immense merci à ma famille, dont le soutien indéfectible, l'amour et les encouragements m'ont porté chaque jour. Leur présence rassurante a été essentielle dans les moments de doute comme dans les instants de réussite.

À mes parents, je dois tant. Leur patience, leurs sacrifices et leur foi en moi ont été le moteur de mon engagement et de ma persévérance. Je leur suis profondément reconnaissant.

Je remercie également mes amis, pour leur écoute, leur bienveillance et les moments de légèreté partagés, qui ont apporté un bel équilibre à cette aventure.

À tous ceux qui, par leur soutien moral ou leur simple présence, ont contribué à la réalisation de ce projet : merci du fond du cœur.

TISSOURASSI Oussama

REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement **Allah**, Le Tout-Puissant, pour Sa guidance, Sa force et Ses bienfaits qui nous ont permis de mener à bien ce travail avec patience et persévérance. Sa présence nous a accompagnées à chaque étape de ce parcours.

Nous exprimons notre reconnaissance à l'équipe **METOX** du laboratoire **TOXICOMED**, rattaché à la faculté de médecine de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, ainsi à leur directrice **Pr BENKHALED Amal**, pour nous avoir offert l'opportunité de réaliser ce projet de fin d'études dans un cadre enrichissant.

Nos remerciements vont à **Monsieur BELKHODJA Abdelmadjid** pour ses conseils, son accompagnement attentif et sa disponibilité, ainsi qu'à **Madame CHOUKCHOU BRAHAM Esma** pour son soutien constant, ses conseils avisés et sa générosité intellectuelle.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury, **Monsieur GUENFOUD Fouad**, **Madame BENKHALED Amal** et **LANSARI Imène**, pour l'intérêt porté à notre travail et leurs remarques constructives.

Nos remerciements s'adressent également à **Monsieur TALEB Zoheir** pour leur aide technique et leur disponibilité, ainsi qu'à **Mademoiselle ABOU Imane** et **Mademoiselle NEGGAZ Kawter** pour leur soutien moral et ses échanges enrichissants.

Nous n'oublions pas l'équipe pédagogique de la formation **Chimie de l'Environnement**, pour la qualité de l'enseignement dispensé et leur accompagnement durant ces deux années de master.

Enfin, nous exprimons notre profonde gratitude à toutes les personnes qui nous ont soutenues, de près ou de loin. Leur présence, leurs encouragements et leur confiance ont été essentiels à la réalisation de ce mémoire.

Abréviation

NPs : Nanoparticules

ZnO : Oxyde de Zinc

Alg : Alginate

US : Ultra-son

MEB : Microscopie électronique à balayage

IR : Infrarouge

m: Masse d'adsorbant introduite en solution (g)

V: Volume de la solution polluante (L)

A : Absorbance

Table des matières

Introduction :	1
I. Nanoparticules	2
I.1. Définition des nanoparticules	2
I.2. Classification des nanoparticules	3
I.3. Sources des nanoparticules	4
I.3 Synthèse verte des nanoparticules	4
I.4. Applications des nanoparticules	5
II. l'oxyde de zinc	6
II .1.Définition	6
II .2. Propriétés du ZnO	7
1. Propriétés structurales :	7
II .3. Applications de ZnO	9
II .4. La Synthèse verte des nanoparticules de ZnO	11
II .4. 1 Les écorces d'oranges	11
II .4. 2 Structure morphologique de l'orange	12
II .4.3 Composition chimiques globale des écorces d'oranges :	12
II .4.4 Les avantage de l'utilisation des écorces d'oranges:	14
III. pollution	14
III.1. Introduction	14
III.2. Les polluants :	15
III.3. Les colorants :	15
Colorants par structure chimique :	15
Impact sur la santé humaine :	16
Impact sur l'environnement :	16
IV. L'adsorption	17
IV.1. Définition :	17
IV.2. Types d'adsorption :	17
IV.3. Mécanisme d'adsorption :	18
IV.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :	18
Conclusion :	19
Chapitre II: Matériels et Méthodes	23
II .1 Introduction	24

Introduction

II .2 Matériels utilisés	24
II .2.2 Les produits utilisés.....	25
II .2.3 Préparation de l'extrait des écorces d'oranges.....	25
II .2.4 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	27
II .2.5 Synthèse des billes d'alginate chargées en nanoparticules.....	27
II .2.6 Adsorption des colorants textiles	29
Chapitre III :Résultats et Discussions	33
III .1 Caractérisations des NPs de ZnO	34
III .1.1 Analyse des NPs par UV-Visible	34
III.1.2 Zetasizer des NPsZnO.....	35
III .1.3 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge	35
III .1.4 La caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	41
III .2 Adsorption des colorants textiles	42
III.2.1 Comparaison de l'adsorption entre les NPsZnO et les billes Alg-NPsZnO	42
III .2.2 Effet de la quantité de nanoparticules de ZnO.....	43
III .2.3 Effet de concentration de Bleu Basique et de Vert de Cuve.....	44
III .2.4 Effet de dose des billes Alg-NPsZnO.....	45
III .2.5 Effet de temps de contact.....	46
III.2.6 Comparaison de l'adsorption entre le bleu basique et le vert de cuve.....	49
Conclusion.....	50

Liste des figures

Figure 1 : L'oxyde de zinc.....	14
Figure 2 : Structure cristalline du ZnO.....	15
Figure 3 : Schéma détaillant la structure anatomique de l'orange.....	18
Figure 4 : Phénomène d'adsorption.....	23
Figure 5 : écorces d'oranges.....	29
Figure 6: macération d'extrait d'orange.....	30
Figure 7: formation des billes d'alginate chargées en nanoparticules.....	32
Figure 8 : Structure de Bleu Basique.....	33
Figure 9: courbe d'étalonnage de Bleu Basique:.....	33
Figure 10 : structure de Vert de Cuve.....	34
Figure 11 : courbe d'étalonnage de Vert de Cuve.....	35
Figure 12: NPs de ZnO.....	38
Figure 13: Courbe d'adsorbance des NPs de ZnO en fonction de la longueur d'onde.....	39
Figure 14: Zetasizer des NPs-ZnO.....	39
Figure 15: Billes Alg-NPs-ZnO.....	40
Figure 16: Spectre des billes Alg-NPs-ZnO.....	41
Figure 17: Images MEB des billes Alg-NPs-ZnO.....	42
Figure 18 Comparaison d'adsorption entre les NPs-ZnO et billes Alg-NPs-Zn.....	43
Figure 19 : Effet de la quantité de NPs-ZnO.....	44
Figure 20 : Effet de concentration.....	45
Figure 21 : Effet de dose.....	46
Figure 22: Effet de temps.....	47
Figure 23 : Billes Alg-NPsZnO après adsorption de Bleu Basique.....	48
Figure 24: Billes Alg-NPsZnO après adsorption de Vert de Cuve.....	49
Figure 25 : Spectre des billes Alg-NPsZnO avant Et après adsorption des colorants Bleu Basique et Vert de Cuve.....	49

Figure 26 : Images MEB des billes AlgNPsZnO après adsorption des colorants Bleu Basique et Vert de Cuve	51
---	----

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition en minéraux des écorces d'oranges.....	18
Tableau 2 : Composition chimique globale des écorces d'oranges.....	19
Tableau 3 : Les avantages de l'utilisation des écorces d'oranges.....	19
Tableau 4 : Matériels utilisés dans la synthèse.....	28
Tableau 5: Les produits utilisés dans la synthèse.....	29
Tableau 6 : Différentes composition des billes.....	31
Tableau 7 : Propriétés structurale de Bleu Basique.....	33
Tableau 8 : Propriétés structurale de Vert de Cuve.....	35

Introduction Générale

Introduction

La pollution de l'eau désigne la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, principalement causée par les activités humaines. Elle perturbe les écosystèmes aquatiques, compromet les usages domestiques, agricoles et industriels de cette ressource essentielle, et menace l'équilibre du milieu naturel. Les principales sources de pollution incluent les rejets domestiques (eaux usées contenant des détergents, solvants, excréta), les effluents industriels (hydrocarbures, métaux lourds, solvants) et les activités agricoles (engrais, pesticides, déjections animales) nécessaires à la production des biens et des aliments que nous consommons [1].

Le traitement des eaux usées repose sur une combinaison de procédés physiques, chimiques et biologiques. Les méthodes physiques, telles que la filtration, la flottation et la sédimentation, permettent d'éliminer les particules en suspension. Les méthodes chimiques, comme la coagulation, la floculation, la précipitation et la désinfection, visent à neutraliser ou éliminer les contaminants dissous. Les procédés biologiques, tels que les boues activées et les biofiltres, utilisent des micro-organismes pour dégrader la matière organique. Des techniques avancées, telles que l'osmose inverse et la nanofiltration, permettent un traitement plus précis des contaminants spécifiques [2].

La valorisation des déchets organiques, en particulier les résidus d'agrumes tels que les écorces d'orange, suscite un intérêt croissant. Riches en composés bioactifs, ces déchets représentent une ressource renouvelable à fort potentiel pour le développement de matériaux fonctionnels à faible coût. Les écorces d'orange sont utilisées pour traiter l'environnement en éliminant les polluants dans les eaux usées, l'air et le sol, en absorbant les hydrocarbures et en soutenant la bioremédiation grâce à leurs propriétés naturelles [3].

Parallèlement, les nanotechnologies, notamment les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), ont démontré des propriétés physico-chimiques remarquables, les rendant aptes à de nombreuses applications, notamment dans la dépollution. Cependant, les méthodes de synthèse traditionnelles de ces nanoparticules posent des problèmes environnementaux, ce qui justifie l'émergence de la synthèse verte comme alternative plus propre et durable. L'oxyde de zinc (ZnO) est une nanoparticule polyvalente en raison de ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques et photochimiques. Il est utilisé dans la purification de l'air et de l'eau, la fabrication de capteurs et d'appareils électroniques. Cependant, les méthodes de fabrication de ces particules utilisent

Introduction

souvent des produits chimiques nocifs, ce qui soulève des inquiétudes environnementales et sanitaires [4].

L'alginat est un polysaccharide linéaire extrait des algues brunes, reconnu pour être non toxique, biodégradable et doté de propriétés gélifiantes remarquables. En raison de ces caractéristiques, ce biopolymère naturel suscite un intérêt croissant dans le domaine de l'adsorption des polluants. De nombreuses études ont mis en évidence sa capacité absorbante, principalement attribuée à la présence de groupes carboxyles en grand nombre [5]. La forme la plus couramment utilisée dans les applications environnementales est celle des billes d'alginat de calcium, qui présentent plusieurs avantages : une capacité d'adsorption élevée par unité de masse, une grande facilité de manipulation, une non-toxicité, un coût réduit et une efficacité accrue [6].

Ce travail s'inscrit dans cette démarche. Il vise à exploiter des résidus agroalimentaires pour préparer un bioadsorbant écologique, basé sur des nanoparticules de ZnO encapsulées dans l'alginat de sodium, et à évaluer son efficacité dans l'adsorption de colorants textiles présents dans les eaux usées industrielles. Ce mémoire présente ainsi une approche à la fois environnementale, économique et technologique, alliant valorisation des déchets, nanomatériaux et traitement des polluants.

Chapitre I : Partie Bibliographique

Chapitre I : Partie Bibliographique

I. Nanoparticules

I.1. Définition des nanoparticules

Une nanoparticule, également appelée particule ultrafine, est définie comme un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique c'est donc une particule dont le diamètre est inférieur à 100 nanomètres. Une autre définition plus large existe, qualifiant de nanoparticule un assemblage d'atomes dont au moins une dimension se situe à l'échelle nanométrique. Le terme fait donc référence à plusieurs classes de nano-objet :

- Les fullerènes, qui ont leurs trois dimensions dans le domaine nanométrique.
- Les nanotubes qui ont deux dimensions nanométriques.
- Les films minces qui n'ont qu'une dimension nanométrique.

A titre de comparaison, il existe le même rapport de taille entre la planète Terre et une orange qu'entre une orange et une nanoparticule. Ces caractéristiques dimensionnelles permettent à ces matériaux d'avoir des propriétés physiques particulières, en termes de solidité par exemple. En effet, l'augmentation importante de proportions d'atomes en surface provoque une augmentation de l'activité en surface. Pour le même métal, les propriétés obtenues sont ainsi très différentes selon qu'il s'agit d'une forme macro ou d'une forme nano.

Les nanomatériaux peuvent être fabriqués à partir d'éléments chimiques [7] tels que des métaux, des sulfites ou des sélénites, du carbone, des polymères, et des molécules biologiques telles que des lipides, des hydrates de carbone, des peptides ou des acides nucléiques. Il en existe donc une grande diversité.

I.2. Classification des nanoparticules

Les NP peuvent être classées en deux grands groupes suivant leur provenance :

Les nanoparticules naturelles qui sont présentes dans l'environnement depuis des milliards d'années comme le noir de carbone (« black carbon », charbon), et autres particules inorganiques telles que des NP d'argiles ou d'oxyhydroxydes métalliques. Ces nanoparticules sont issues de processus naturels et sont présentes dans l'atmosphère, les sols et les eaux.

Chapitre I : Partie Bibliographique

Les nanoparticules anthropiques, qui peuvent être également classées en deux sous familles distinctes : il y a les nanoparticules non intentionnelles (accidentelles) et intentionnelles (manufacturées).

Les NP accidentelles (NPA), comme leur nom l'indique sont issues de l'activité humaine et se retrouvent accidentellement dans notre environnement. Les NP manufacturées (NPM) sont des produits synthétisés par l'Homme pour une application bien précise.

I.3. Sources des nanoparticules

Il en existe plusieurs sortes de nanoparticules :

Les nanoparticules naturelles : On les trouve dans les poussières d'érosion, les éruptions volcaniques et les embruns marins.

Les nanoparticules incidentelles : résultant des fumées de moteurs de diesel ou de cigarettes, des grille-pains ou des fours.

Les nanomatériaux manufacturés : produits artificiellement par l'Homme. Ils se présentent forme de poudres, gels ou solutions. Ce sont ceux-ci qui interpellent pour leurs potentiels effets négatifs sur les systèmes biologiques, dont l'être humain et l'environnement.

I.3 Synthèse verte des nanoparticules

La synthèse verte des nanoparticules est une méthode respectueuse de l'environnement qui utilise des extraits naturels de plantes, des micro-organismes ou d'autres matériaux biologiques pour produire des nanoparticules. Cette approche est considérée comme une alternative plus sûre et plus durable par rapport aux méthodes chimiques traditionnelles. Le processus de synthèse verte des nanoparticules se déroule en deux étapes principales :

a) L'extraction des composés organiques : est une étape cruciale en chimie analytique et en industrie pour isoler des substances spécifiques à partir de mélanges complexes.

b) La synthèse des nanoparticules : est un domaine clé de la nanotechnologie, permettant la création de particules à l'échelle nanométrique avec des propriétés uniques

I.4. Applications des nanoparticules

Les nanoparticules ont des applications variées et révolutionnaires dans de nombreux domaines.

Voici quelques exemples notables [8,9]:

Chapitre I : Partie Bibliographique

1) Médecine

- **Thérapie ciblée** : Les nanoparticules peuvent être utilisées pour délivrer des médicaments directement aux cellules malades, réduisant ainsi les effets secondaires.
- **Imagerie médicale** : Elles améliorent la qualité des images pour des diagnostics plus précis.

2) Électronique

- **Composants électroniques** : Les nanoparticules permettent de créer des composants plus petits et plus efficaces, comme les transistors et les capteurs.
- **Affichages** : Utilisées dans les écrans OLED pour des couleurs plus vives et une meilleure efficacité énergétique.

3) Énergie

- **Panneaux solaires** : Les nanoparticules augmentent l'efficacité des cellules photovoltaïques.
- **Batteries** : Elles améliorent la capacité et la durée de vie des batteries.

4) Environnement

- **Dépollution** : Utilisées pour nettoyer les contaminants dans l'eau et l'air.
- **Catalyseurs** : Améliorent les processus de catalyse pour réduire les émissions polluantes.
- **Assainissement des sols** : nettoyage des sols contaminés par des métaux lourds ou des hydrocarbures.
- **Surveillance environnementale** : Détection précise des polluants à l'aide de capteurs à base de nanoparticules.
- **Énergies renouvelables** : Améliorer les performances des cellules solaires et du stockage de l'énergie.
- **Agriculture durable** : libération contrôlée d'engrais et de pesticides.
- **Nettoyage des déversements d'hydrocarbures** : absorption des hydrocarbures à l'aide de nanoparticules hydrophobes

5) Matériaux

- **Revêtements** : Les nanoparticules peuvent rendre les surfaces résistantes aux rayures, à l'eau et aux bactéries.
- **Composites** : Renforcent les matériaux pour les rendre plus légers et plus robustes.

II. l'oxyde de zinc

II.1. Définition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique du zinc et de l'oxygène (L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène) qui, d'une part, forme des cristaux incolores et hexagonaux ou, d'autre part, se présente sous forme de poudre blanche en vrac en raison de la réfraction de la lumière dans de très petits cristaux. Cet oxyde est un monoxyde.



Figure 1 : L'oxyde de zinc

II.2. Propriétés du ZnO

1. Propriétés structurales

À l'échelle nanométrique, les propriétés des matériaux changent profondément à cause du confinement quantique. Le ZnO est un exemple remarquable, capable de former une grande variété de nanostructures, des plus simples aux plus complexes. Obtenues par des méthodes physiques comme la MOCVD ou la CVD, ces structures présentent souvent une forte anisotropie due à des plans atomiques chargés opposément, ce qui crée un moment dipolaire important et influence leur stabilité et leurs propriétés.

2. Propriétés cristallographiques du ZnO

Le ZnO peut adopter trois structures cristallographiques [10]: la würtzite (hexagonale), la blende (cubique) et la rocksalt (type NaCl). À température ambiante, c'est la structure würtzite qui est la plus stable. La structure blende apparaît sur certains substrats cubiques, tandis que la

Chapitre I : Partie Bibliographique

rocksalt se forme sous haute pression (10–15 GPa) et peut subsister même après retour à la pression normale. Dans ce travail, seule la structure würtzite sera étudiée.

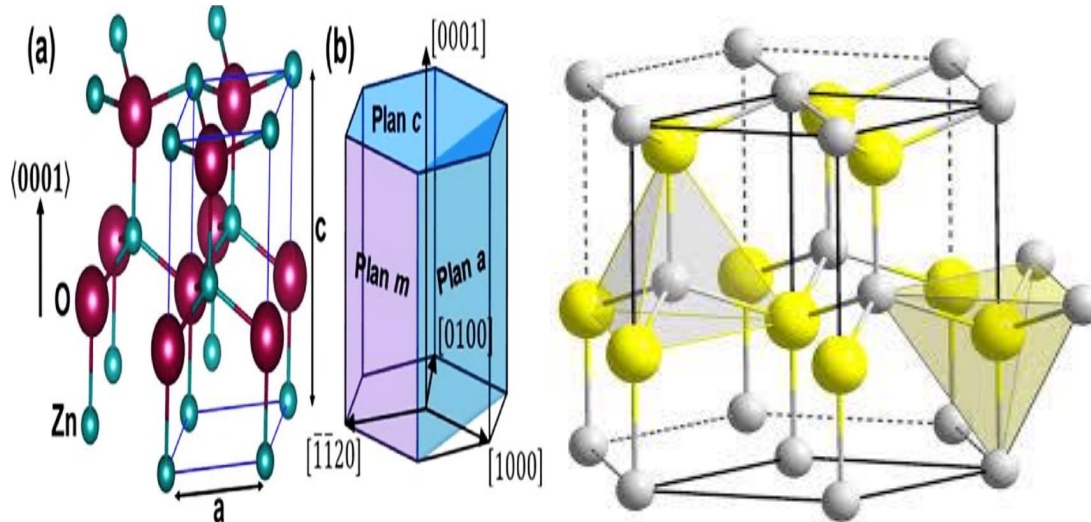


Figure 2 : Structure cristalline du ZnO

3. Propriétés électriques du cristal de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI avec une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [11]. Cette énergie, appelée "gap", correspond à celle nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Naturellement, le ZnO présente une conductivité de type n, due à des atomes de zinc interstitiels. En dopant le matériau, on peut ajuster sa conductivité et légèrement modifier son gap (entre 3,30 et 3,39 eV). Les dopants utilisés appartiennent en général aux groupes III ou IV (remplaçant le zinc) ou au groupe VII (remplaçant l'oxygène).

4. Propriétés chimiques ZnO

L'oxyde de zinc pur se présente sous forme de poudre blanche. Il est thermochromique : il jaunit à haute température à cause d'une perte partielle d'oxygène, mais redevient blanc en refroidissant. Pour préserver ses bonnes propriétés optiques, il faut éviter les températures élevées. Le ZnO est obtenu facilement à partir du sulfure de zinc par une réaction exothermique, ce qui en fait un matériau peu coûteux et adapté à un usage industriel. Il reste stable jusqu'à 1975 °C, mais peut être réduit par le carbone dès 950 °C.

Chapitre I : Partie Bibliographique

Ses propriétés dépendent fortement de la qualité cristalline et de ses défauts (lacunes, interstitiels). Le ZnO est utilisé comme capteur de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) et comme catalyseur photochimique dans l'eau pour diverses réactions (oxydation, réduction, synthèse). Il est aussi employé en couches minces dans le dépôt catalytique du cuivre.

II .3. Applications de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau multifonctionnel aux propriétés optiques, électriques et chimiques remarquables, ce qui en fait un composant essentiel dans de nombreuses technologies modernes : cellules solaires, diodes électroluminescentes, capteurs, vitrages intelligents, et revêtements anti-UV [11]. Il joue également un rôle clé dans les applications environnementales grâce à sa photocatalyse, son action antibactérienne et sa capacité à absorber les UV.

Dans le traitement de l'eau, le ZnO est très efficace : il peut décomposer les polluants organiques, éliminer les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium) et stériliser l'eau en détruisant les micro-organismes. Ces propriétés font du ZnO un allié précieux pour des solutions écologiques, notamment dans les zones où l'accès à l'eau potable est difficile [12,13].

II .4. La Synthèse verte des nanoparticules de ZnO

Afin de mieux protéger l'environnement, il est nécessaire de faire un bon usage des ressources naturelles dans la production de nanoparticules. Il réduit l'utilisation de réactifs toxiques.

Barani Djamel en 2020 [14] ont préparés avec succès des nanoparticules de ZnO et des cristaux simples à partir l'extrait de *Phoenix Dactylifera.L*. L'effet de la concentration d'acétate de zinc de 0,01 à 0,6 M sur les nanoparticules et la formation de cristaux simples ZnO a été étudié. Les spectres d'absorption UV-Vis présentaient un plateau d'absorption maximale à 350nm liée aux nanoparticules de ZnO.

II .4. 1 Les écorces d'oranges

Dans le monde, les oranges comptent pour 75% dans tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude. L'écorce d'orange se compose principalement de la cellulose, d'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène, etc .

Chapitre I : Partie Bibliographique

Selon les techniques de recherche et les différentes méthodes d'analyse appliquées à l'étude de la composition des épluches (ou épluchures) d'oranges, les chercheurs ont constaté que la peau (Zeste) contient une variable quantité d'huile essentielle, de flavonoïdes et d'acide ascorbique.

Le taux de présence de ces composants, varie selon :

- La période de cueillette de fruit.
- Du type de fruit (amer ou doux).
- Du taux d'ensoleillement.

II .4. 2 Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de (voir Figure I.5) :

L'écorce: constituée de deux parties :

L'épicarpe: c'est la partie colorée appelée '*flavedo*' elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.

Le mésocarpe: le mésocarpe interne est appelé '*albedo*'. il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.

La pulpe: c'est la partie comestible représentant 50 à 80% du fruit.

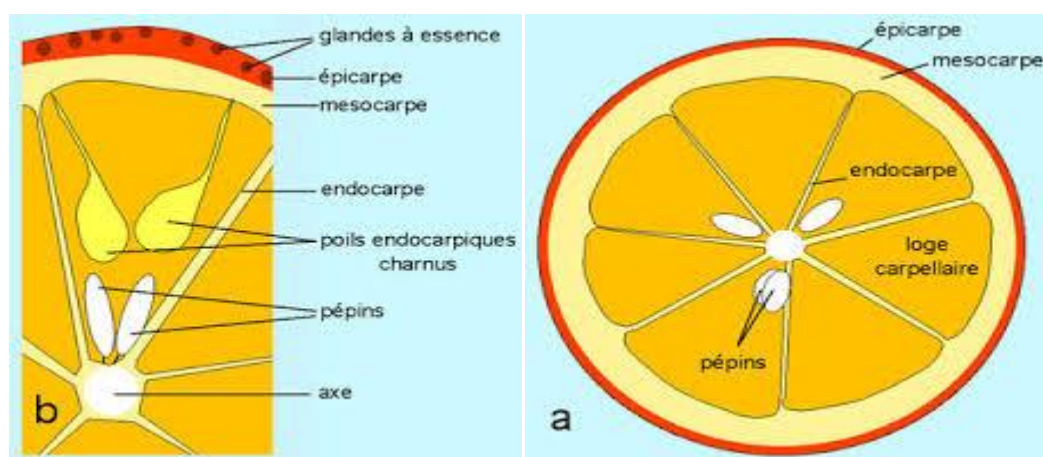


Figure 3 : Schéma détaillant la structure anatomique de l'orange.

II .4.3 Composition chimiques globale des écorces d'oranges

Chapitre I : Partie Bibliographique

Tableau 1 : Composition en minéraux des écorces d'oranges.[15]

Minéraux	Orange (g /100gMS)
Potassium (K)	220,40
Calcium (Ca)	120,4
Zinc (Zn)	1,86
Cuivre (Cu)	10,86

Les écorces d'oranges, riches en minéraux majeurs tels que le Calcium (Ca), le Magnésium (Mg) et le Potassium (K), et en minéraux mineurs comme le Sodium (Na), le Zinc (Zn), le Fer (Fe) et le Cuivre (Cu), constituent une source naturelle et abondante de précurseurs pour la synthèse verte des NPs-ZnO. La composition minérale des écorces d'oranges varie selon la variété d'agrumes considérée, ce qui confère à ces matériaux des propriétés uniques et les rend adaptés à la synthèse de NPs-ZnO aux caractéristiques spécifiques. Ainsi les écorces d'orange peuvent être utilisées comme agents réducteurs et stabilisants naturels dans la synthèse verte de NPs-ZnO. Cette approche écologique ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques nocifs et produit des NPs-ZnO respectueux de l'environnement. La composition globale est représentée dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition chimique globale des écorces d'oranges en matière sèche.[15]

Composition chimique	Concentration g/100gMS
Eau	60-75%
Lipides	1,66
Protéines	1,79
Glucides	15,01
Minéraux	3,45g/100gMS
Fibres	41,64g/100gMS
Caroténoïdes	0,04g/100gMS
Phénols totaux	19,62g/100gMS
Vitamines C	1,15g/100gMS
Huiles essentielles	0,6g/100gMS

II .4.4 Les avantages de l'utilisation des écorces d'oranges

Chapitre I : Partie Bibliographique

Tableau 3: Les avantages de l'utilisation des écorces d'oranges. [16]

Écologique	L'utilisation de l'écorce d'orange réduit les déchets alimentaires et favorise une production plus durable.
Economie Circulaire	Valorisation des déchets de l'industrie des jus et de la consommation d'oranges.
Coût	Les écorces d'orange sont des matières premières peu coûteuses et facilement disponibles.
Source Naturelle de Réducteurs	Les composés phénoliques et les flavonoïdes présents dans l'écorce d'orange agissent comme agents réducteurs et stabilisants naturels.
Biodégradabilité	Les résidus des procédés basés sur des extraits naturels sont généralement biodégradables et moins toxiques.
Efficacité	Les nanoparticules synthétisées à partir de sources naturelles peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques intéressantes pour diverses applications.

III. pollution

III.1. Introduction

La pollution désigne l'introduction directe ou indirecte de substances naturelles ou artificielles dans un milieu (l'eau, l'air, le sol) où elles étaient absentes ou présentes en quantité différente. Ces substances, appelées polluants, peuvent être de nature physique (chaleur), biologique (micro-organismes, parasites) ou chimique (pesticides, métaux lourds). La pollution est souvent causée par les activités humaines telles que la production d'énergie, les activités industrielles et l'agriculture.

III.2. Les polluants

Les polluants sont des substances ou des éléments qui, lorsqu'ils sont introduits en grande quantité dans un milieu, perturbent son fonctionnement naturel et peuvent causer des dommages à la santé humaine et à l'environnement. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories :

Chapitre I : Partie Bibliographique

- **Polluants physiques** : particules en suspension, bruit.
- **Polluants biologiques** : micro-organismes pathogènes, parasites.
- **Polluants chimiques** : métaux lourds, pesticides, produits chimiques industriels.

III.3. Les colorants

Les colorants sont des substances utilisées pour ajouter de la couleur à divers matériaux, tels que les aliments, les textiles, les cosmétiques et d'autres produits industriels. Les colorants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et sont largement utilisés dans de nombreuses industries pour améliorer l'apparence des produits ou pour les identifier.

- **Colorants alimentaires** : Substances ajoutées aux aliments et boissons pour leur donner une couleur attrayante. Ils peuvent être naturels (par exemple, la bêta-carotène des carottes) ou synthétiques (par exemple, le tartrazine, un colorant jaune artificiel).
- **Colorants cosmétiques** : Utilisés dans les produits de beauté pour ajouter des couleurs aux rouges à lèvres, fards à paupières, etc. Ils sont régulés pour s'assurer qu'ils sont sûrs pour une utilisation sur la peau.
- **Colorants textiles** : Les colorants textiles sont des composés essentiels à l'industrie de l'habillement et du textile. Leur fonction principale est de donner une couleur durable et esthétique aux fibres naturelles (comme le coton, la laine, la soie) ou synthétiques (comme le polyester ou le nylon). L'utilisation de colorants dans le textile remonte à l'Antiquité, avec l'emploi de pigments naturels extraits de plantes, d'insectes ou de minéraux. Aujourd'hui, bien que certains colorants naturels soient encore utilisés, la majorité des colorants textiles sont synthétiques en raison de leur faible coût, de leur stabilité et de la large gamme de teintes qu'ils offrent.

III.4. Classification des colorants textiles par structure chimique et par nature ionique

Les colorants textiles peuvent être classés selon leur structure chimique et leur nature ionique:

❖ Colorants par structure chimique

1. **Colorants azoïques** : Contiennent un groupe azo ($-N=N-$) et offrent une grande variété de couleurs.
2. **Colorants anthraquinoniques** : Dérivés de l'anthracène, connus pour leur résistance à la lumière et à la chaleur.
3. **Colorants indigoïdes** : Produisent des couleurs allant de l'orange au turquoise.
4. **Colorants xanthènes** : Fluorescence intense, exemple la fluorescéine.

Chapitre I : Partie Bibliographique

5. Colorants phtalocyanines : Couleurs vives et stabilité, structure complexe avec atome de cuivre.

6. Colorants nitrés et nitrosés : Contiennent un groupe nitro (-NO₂) et sont économiques.

❖ Colorants par nature ionique

1. **Colorants basiques (ou cationiques)** : Solubles dans l'eau, libèrent des ions chargés positivement, utilisés pour les fibres acryliques et certains types de nylon.

○ *Exemple* : Colorant basique bleu, utilisé pour teindre les fibres acryliques

2. **Colorants acides (ou anioniques)** : Solubles dans l'eau, contiennent des groupes acides comme le groupe sulfonique (-SO₃H), libèrent des ions chargés négativement, utilisés pour la laine, la soie et le nylon.

○ *Exemple* : L'Orange de Téton, utilisé pour teindre la laine.

III.5. Toxicité des colorants :

Les colorants peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine [17].

➤ Impact sur la santé humaine

- **Cancérogénicité** : Certains colorants, notamment les colorants azoïques, peuvent être cancérigènes et augmenter le risque de cancer.
- **Effets respiratoires** : L'exposition aux colorants peut provoquer des problèmes respiratoires, tels que l'asthme.
- **Effets cutanés** : Les colorants peuvent causer des allergies cutanées, comme l'eczéma et l'urticaire.

➤ Impact sur l'environnement :

- **Pollution des eaux** : Les colorants utilisés dans les industries textiles et autres peuvent contaminer les cours d'eau et les nappes phréatiques.
- **Biodégradabilité** : Beaucoup de colorants ne se dégradent pas facilement, ce qui peut entraîner une accumulation de polluants dans l'environnement.
- **Toxicité pour la faune** : Les colorants peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques et perturber les écosystèmes.

IV. L'adsorption

IV.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules ou des atomes se fixent à la surface d'un matériau, formant ainsi une couche à l'interface entre deux phases. Ce processus se produit généralement lorsqu'un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide, comme c'est le cas dans les filtres à charbon actif ou sur les surfaces des catalyseurs.

IV.2. Types d'adsorption :

1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption est causé par des interactions faibles, comme les forces de van der Waals, sans formation de liaisons chimiques. Le processus est généralement réversible : les molécules fixées à la surface peuvent se détacher facilement si la température ou la pression change. De plus, cette adsorption ne dépend pas spécifiquement de la nature chimique de l'adsorbant.

2. Adsorption chimique

Cela se produit en raison de la formation de liaisons chimiques fortes entre les molécules adsorbées et la surface. Le processus est généralement irréversible, car les molécules deviennent fortement liées à la surface via des liaisons chimiques. Cela dépend de la composition chimique de l'adsorbant, car il interagit avec la surface d'une manière spécifique. Cela se fait généralement à haute température.

IV.3. Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption comprend plusieurs étapes principales qui affectent la vitesse et l'efficacité du processus. Ces étapes sont :

1. Diffusion externe : les molécules se déplacent du milieu vers la surface.

2. Diffusion interne : les molécules se déplacent à l'intérieur des pores vers les sites actifs.

3. Diffusion de surface : les molécules se déplacent à la surface d'un matériau avant de coller.

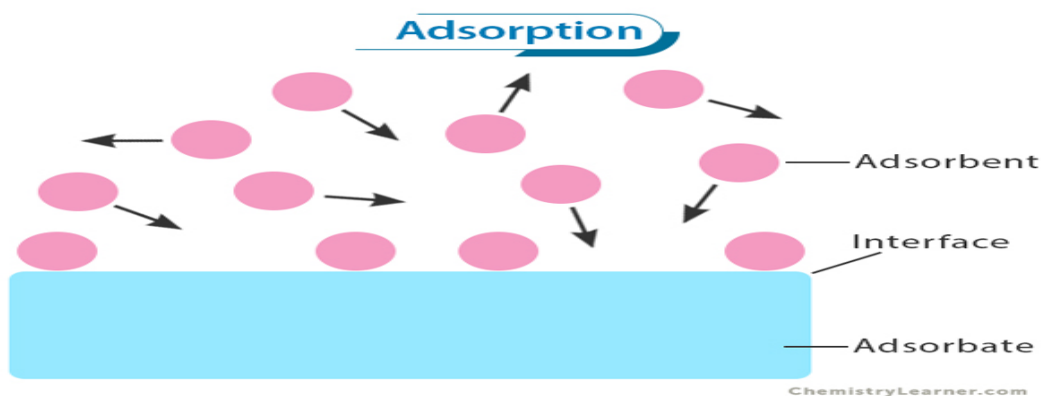


Figure 4 : Phénomène d'adsorption.

IV.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, où des molécules ou des atomes se rassemblent à la surface d'une certaine substance, est affecté par plusieurs facteurs principaux, qui sont :

- 1. Surface de l'adsorbant :** Plus la surface du matériau est grande, plus la capacité d'adsorption du matériau est grande, car davantage de sites sont disponibles pour que l'adsorption se produise. Les matériaux ayant une surface rugueuse ou poreuse, comme le charbon actif, sont généralement efficaces en termes d'adsorption.
- 2. Température :** l'adsorption est généralement un processus exothermique, ce qui signifie que l'augmentation de la température réduit la capacité de la substance à s'adsorber. Toutefois, cela peut varier en fonction de la nature du système.
- 3. Concentration d'adsorbant :** Plus la concentration de molécules adsorbées (adsorbats) à la surface est élevée, plus l'adsorption est importante jusqu'à atteindre un état d'équilibre lorsque tous les sites adsorbés sont occupés.
- 4. Pression :** dans les systèmes gazeux, l'augmentation de la pression améliore l'adsorption, car davantage de molécules de gaz sont disponibles pour interagir avec la surface.
- 5. Nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat :** Les interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat (telles que les liaisons covalentes ou ioniques ou les forces de van der Waals) affectent grandement l'efficacité de l'adsorption. Les substances chimiquement compatibles avec l'adsorbant sont plus capables d'adsorber.
- 6. pH** dans les solutions aqueuses : le pH peut affecter la charge de l'adsorbant (en particulier les substances telles que les oxydes métalliques) et ainsi affecter l'adsorption de certaines molécules, comme les ions.
- 7. Propriétés de surface de l'adsorbant :** Des propriétés telles que la polarité, la charge et la composition de la surface affectent la capacité d'un matériau à s'adsorber. Les sites actifs à la surface, tels que les groupes fonctionnels, peuvent également influencer l'adsorption.

Chapitre I : Partie Bibliographique

8. Temps : L'adsorption atteint généralement l'équilibre après une certaine période de temps, en fonction de la vitesse de réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.5. Composite à base d'Alginate

L'alginate est un polysaccharide naturel extrait principalement des algues brunes. Il est constitué de résidus d'acide mannuronique (M) et d'acide guluronique (G), organisés en blocs M, G ou mixtes. Grâce à sa capacité à former des gels en présence d'ions divalents (comme Ca^{2+}), il est largement utilisé dans de nombreux domaines industriels.

En effet, les alginates sont très employés dans les secteurs alimentaire, pharmaceutique et textile [18,19], en raison de leur abondance naturelle, leur biocompatibilité, leur biodégradabilité, leur non-toxicité et leur aptitude à la complexation des métaux [45,46]. Ces caractéristiques en font des candidats idéaux pour la conception de biomatériaux durables.

L'alginate peut être facilement transformé sous différentes formes : microsphères, microcapsules, hydrogels, éponges, mousses, fibres, ou encore élastomères. Cette polyvalence permet d'élargir ses domaines d'application, notamment dans le génie tissulaire et la libération contrôlée de médicaments [20,21].

Sur le plan environnemental, l'alginate présente un intérêt particulier en tant qu'adsorbant. En effet, ses groupes fonctionnels de surface riches en carboxyles et hydroxyles lui confèrent une capacité à capturer les ions métalliques et autres polluants cationiques, via des mécanismes d'échange ionique entre les cations du gel et les polluants ciblés (comme les métaux lourds ou certains colorants).

Cependant, le gel d'alginate seul présente certaines limites, notamment une fragilité mécanique, une rigidité excessive et une élasticité réduite, ce qui restreint son utilisation dans des conditions physiques exigeantes. Pour pallier ces défauts, des composites hybrides organiques et inorganiques à base d'alginate ont été développés. Ces matériaux combinent l'alginate avec d'autres polymères naturels ou synthétiques, nanoparticules ou même des microorganismes, afin d'améliorer leur stabilité mécanique, leur résistance thermique et leurs propriétés de gonflement. Ces composites présentent des caractéristiques physico-chimiques uniques et sont largement étudiés pour l'adsorption des polluants en milieu aqueux [22].

Conclusion

Ce chapitre met en évidence l'intérêt croissant pour les nanoparticules, en particulier celles à base d'oxyde de zinc (ZnO), en raison de leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Les approches de synthèse verte, notamment à partir de déchets organiques comme les écorces d'orange, se présentent comme des alternatives écologiques et durables aux méthodes

Chapitre I : Partie Bibliographique

conventionnelles. Par ailleurs, les applications des nanoparticules de ZnO dans le domaine de la dépollution offrent des perspectives prometteuses pour répondre aux enjeux environnementaux actuels. Ces éléments justifient pleinement l'orientation de ce travail de recherche.

Chapitre II: Matériels et Méthodes

II .1 Introduction

Ce chapitre présente les méthodologies d'analyse et les protocoles expérimentaux utilisés dans le cadre de notre étude sur l'adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve . En solution aqueuse de nanoparticules d'oxyde de zinc encapsulées dans des billes d'alginate nommés Alg-NPs-ZnO. Il décrit notamment :

- La méthode de synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc.
- Préparation des billes d'alginate Alg-NPs-ZnO.
- Les techniques de caractérisation des billes d'alginate Alg-NPs-ZnO, à savoir :

Spectroscopie infrarouge (IR), spectrophotométrie UV-Visible et microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce chapitre présente les méthodologies d'analyse et les protocoles expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de notre étude sur l'adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve en solution aqueuse, à l'aide de nanoparticules d'oxyde de zinc encapsulées dans des billes d'alginate, désignées sous l'appellation Alg-NPs-ZnO. Il décrit notamment :

- La méthode de synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc ;
- La préparation des billes d'alginate Alg-NPs-ZnO ;
- Les techniques de caractérisation des billes Alg-NPs-ZnO, à savoir :
 - ✓ la spectroscopie infrarouge (IR),
 - ✓ la spectrophotométrie UV-Visible,
 - ✓ et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II .2 Matériels utilisés

Le tableau 4 représente les matériels utilisés dans la préparation et la caractérisation de l'extrait aqueux des NPs-ZnO et des billes d'alginate :

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau 4 : Matériels utilisés dans la préparation

Désignation	Marque
Le bain à ultrasons	ULTRASONIC CLEANER BRANSON 200
Agitateur	WISE STIR
Etuve de séchage	la SARL LABTECH
Centrifugeuse	Sigma 3-18K
Spectromètre infrarouge	Spectrum Two FT-IR Spectrometer
Microscope électronique à balayage	HITACHI TM-1000
Spectroscopie ultraviolet-visible	Optizen 2120UV
pH mètre	OHAUS STARTER 300

II .2.2 Les produits utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé les écorces d'orange ainsi que d'autres produits présentés dans le tableau 5 :

Tableau 5: Les produits utilisés dans la préparation.

Produit	Provenance	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
ZnC₄H₆O₄	BIOCHEM Chemopharma	≥97%	219,5	1,74
C₃H₆O	SIGM- AALDRICH	≥99%	58,08	0,79
NaOH	Fluka	≥97%	39,997	2,13
HCl	Honeywell	≥99%	36,46	1,19

Alginates de sodium	Sigma-Aldrich	-	198,10	-
---------------------	---------------	---	--------	---

II .2.3 Préparation de l'extrait des écorces d'oranges

Les écorces d'orange ont été soigneusement lavées à plusieurs reprises afin d'éliminer toute trace d'impuretés ou de poussières. Elles ont ensuite été séchées à l'ombre, à température ambiante, pendant une durée de 6 à 7 jours. Ce mode de séchage permet d'obtenir un matériau sec et friable, favorable au broyage. Une poudre fine a ainsi été obtenue par broyage des écorces séchées.



Figure 5 : écorces d'oranges

Pour la préparation de l'extrait, 2 grammes de la poudre d'écorces d'orange ont été mélangés avec 50 mL d'eau distillée dans un bécher en verre. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'assurer une bonne homogénéisation et une répartition uniforme de la poudre dans la solution.



Figure 6 : macération d'extrait d'orange.

II .2.4 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (NPsZnO)

Pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (NPsZnO), 2 grammes d'acétate de zinc ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée afin d'obtenir une solution homogène. À cette solution, 10 mL d'extrait d'écorces d'orange ont été ajoutés, puis le mélange a été agité pendant une heure afin de favoriser les interactions chimiques entre les composants. Le pH de la solution a ensuite été ajusté à 13,5 par addition goutte à goutte d'une solution de NaOH, entraînant la formation d'un précipité blanc, signe de la formation des nanoparticules de ZnO.

Le mélange a été centrifugé à 13 000 tours par minute pendant 10 minutes. Le précipité obtenu a été lavé à plusieurs reprises avec de l'acétone et de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et les résidus organiques issus de l'extrait ou des réactifs. Enfin, la poudre purifiée a été séchée dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle.

II .2.5 Synthèse des billes d'alginate chargées en nanoparticules

La formulation des billes d'alginate incorporant les nanoparticules d'acétate de zinc (billes Alg-NPsZnO) a été réalisée selon la méthode de gélification ionique. Pour cela, une solution homogène a été préparée en dissolvant 1 g d'alginate de sodium et 0,2 g de nanoparticules d'acétate de zinc dans 100 mL d'eau distillée. Cette solution a ensuite été transférée dans une burette, permettant son ajout goutte à goutte dans une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à 5 %, utilisée comme agent réticulant.

L'ajout progressif de la solution d'alginate dans le bain de CaCl_2 a conduit à la formation instantanée de billes sphériques, résultant de la réticulation ionique entre les ions Ca^{2+} et les groupements carboxyles présents sur la chaîne de l'alginate. Les billes obtenues ont été récupérées par filtration, soigneusement rincées à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de CaCl_2 , puis séchées à température ambiante dans des boîtes de Pétri pendant 24 heures.

La même procédure a été reproduite en utilisant respectivement 0,4 g et 0,6 g de nanoparticules d'acétate de zinc, afin d'étudier l'effet de la concentration des nanoparticules sur les propriétés physico-chimiques des billes obtenues.

Tableau 6 : Différentes compositions des billes Alg-NPsZnO

Produits	Alg-NPsZnO(0.2)	Alg-NPsZnO(0.4)	Alg-NPsZnO(0.6)
Quantité d'alginate (g)	1	1	1
NPs(g)	0,2	0,4	0,6



Figures 7: Formation des billes Alg-NPsZnO

II .2.6 Adsorption des colorants Bleu basique et Vert de cuve

II.2.6.1. Caractéristiques des colorants étudiés

Deux colorants synthétiques ont été sélectionnés pour cette étude : le Bleu basique et le Vert de cuve, chacun présentant des structures chimiques et des propriétés spécifiques influençant leur interaction avec les adsorbants.

- **Le Bleu basique** est un colorant cationique de la famille des méthylènes. Sa structure chimique se compose d'un noyau phénothiazine substitué, incluant un atome de soufre,

Chapitre II : Matériels et Méthodes

un groupe iminium, et plusieurs groupes aminés alkylés. Ces caractéristiques lui confèrent une excellente solubilité dans l'eau et une forte affinité pour les surfaces chargées négativement, telles que les billes d'alginate. Son absorption maximale dans l'UV-visible est enregistrée à $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$, caractéristique de sa teinte bleue intense.

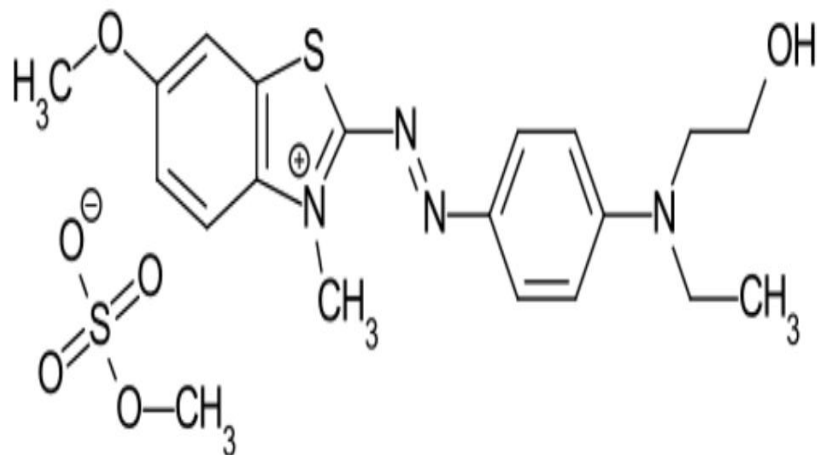


Figure 8 : Structure de Bleu Basique

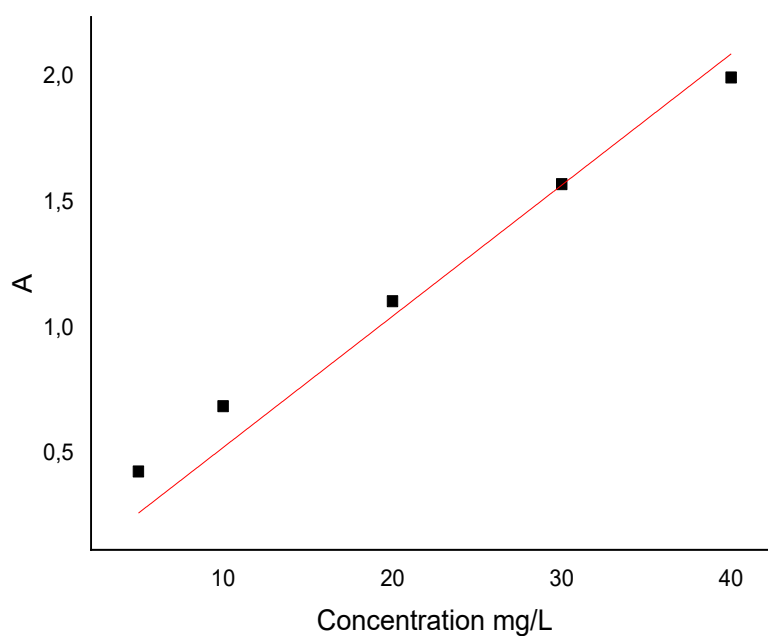


Figure 9 : courbe d'étalonnage de Bleu Basique à 610 nm

Tableau 8 : Propriétés structurales de Bleu Basique

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Élément	Détails
Nom générique	Basic Blue 41
C.I. Name	C.I. Basic Blue 41
Famille	Colorant azoïque (diazoïque)
Groupe fonctionnel principal	Liaison azo ($-N=N-$)
Type	Colorant cationique (basique)
Couleur	Bleu intense
Applications	Textiles (acryliques, polyamides), encres, papiers

- **Le Vert de cuve**, quant à lui, est un colorant appartenant à la famille des anthraquinones. Sa molécule est construite autour d'un noyau anthraquinonique (trois cycles aromatiques condensés) substitué par deux groupes amines aromatiques (N-aryl) méthylés. Cette conformation rigide et plane favorise des interactions $\pi-\pi$ avec les surfaces riches en cycles aromatiques, ainsi que la formation de liaisons hydrogène via ses groupes fonctionnels. Le vert de cuve possède un maximum d'absorption à $\lambda_{\max} = 650$ nm, caractéristique de sa couleur verte.

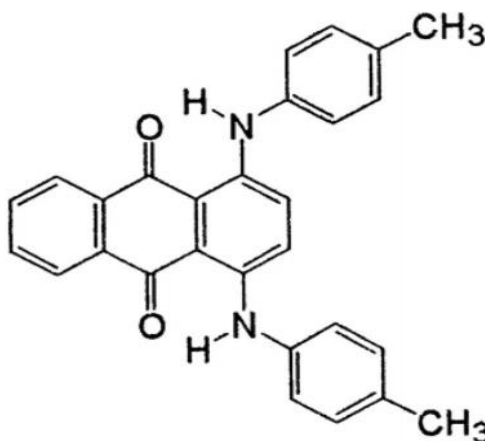


Figure 10: Structure de Vert de cuve

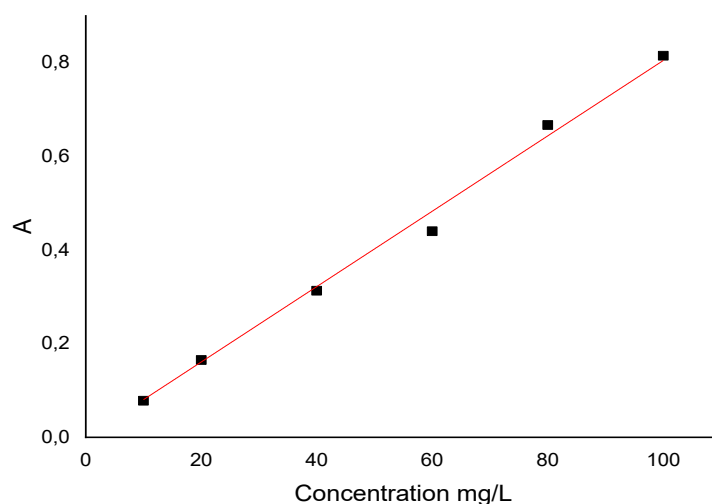


Figure 11: Courbe d'étalonnage de vert de cuve à 650 nm

Tableau 7: Propriétés structurales de Vert de Cuve

Propriété	Détails
Nom commercial	Vert de Bézathrène (Bezanthrene Green)
Famille chimique	Anthraquinone
Type de colorant	Colorant de cuve
Couleur	Vert
Solubilité	Insoluble dans l'eau (forme oxydée), soluble dans les bains réducteurs
Utilisation	Teinture du coton (notamment kaki/vert militaire), denim, textiles industriels
Structure chromophore	Squelette anthraquinonique substitué par des groupes amines aromatiques

II.4.2. Préparation des solutions de colorants

Une solution mère à 100 ppm a été préparée pour chacun des colorants. À partir de cette solution, deux solutions filles de concentrations respectives de 60 ppm et 20 ppm ont été obtenues par dilution. Pour cela, 15 mL de la solution mère ont été prélevés dans une fiole jaugée de 25 mL pour préparer la solution à 60 ppm, et 5 mL pour celle à 20 ppm. Dans chaque cas, le volume a été ajusté jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, assurant ainsi la précision des concentrations finales.

II.4.3. Étude de l'adsorption en batch

Des expériences d'adsorption ont été menées pour évaluer l'efficacité des adsorbants à différentes concentrations de colorant, masses d'adsorbant, et durées de contact.

- **Masse d'adsorbants utilisées** : 0,005 g ; 0,010 g ; 0,015 g
- **Concentrations initiales des colorants** : 100 ppm, 60 ppm, 20 ppm
- **Temps de contact étudiés** : 30 min, 90 min, 150 min

Chaque solution colorée a été mise en contact avec la quantité définie de billes d'alginate dans des flacons de 25 mL. Après chaque durée d'exposition, les billes ont été séparées des solutions par filtration, et l'absorbance résiduelle des solutions a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible modèle OPTIZEN 1412V au sein de laboratoire de recherche Toxicomed à Tlemcen, respectivement à 610 nm pour le Bleu Basique et 650 nm pour le Vert de Cuve.

Après l'étape d'adsorption, les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une seringue, puis analysés afin de déterminer la concentration résiduelle des colorants en solution. La quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant (q_e) ainsi que le pourcentage d'adsorption (% d'adsorption) ont été calculés à l'aide des expressions suivantes :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad \text{(II.1)}$$

$$\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{(II.2)}$$

Avec :

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

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L) ;

V : volume de la solution (L), m : masses d'adsorbant (g).

Chapitre III : Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Caractérisations des NPsZnO

La figure 12 représente les nanoparticules NPsZnO préparées à partir des écorces d'orange.

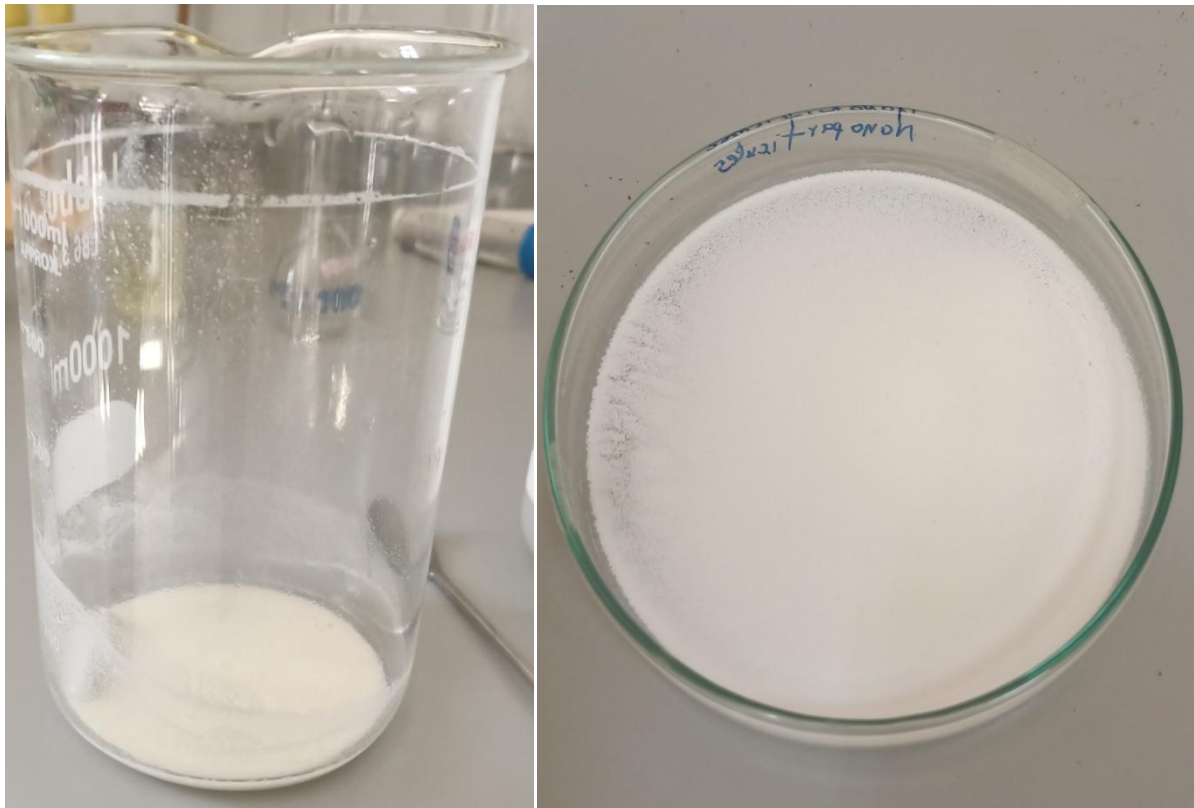


Figure 12: NPs de ZnO

III.1.1 Analyse des NPs par UV-Visible

L'analyse par spectroscopie UV-Visible a permis de confirmer la formation des nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs-ZnO). Comme l'illustre la figure 13, le spectre d'absorption des NPs-ZnO synthétisées et dispersées dans l'éthanol présente un pic caractéristique à 362 nm. Ce maximum d'absorption est attribué à la transition électronique liée au gap de bande intrinsèque du lien Zn–O, constituant ainsi un indicateur distinctif de la présence de nanoparticules de ZnO. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Shamhari *et al.* [23], qui ont observé une bande d'absorption similaire pour les NPs-ZnO, située entre 355 et 380 nm. La concordance entre les données expérimentales obtenues et celles de la littérature confirme de manière probante la formation effective des nanoparticules d'oxyde de zinc.

Chapitre III : Résultats et Discussions

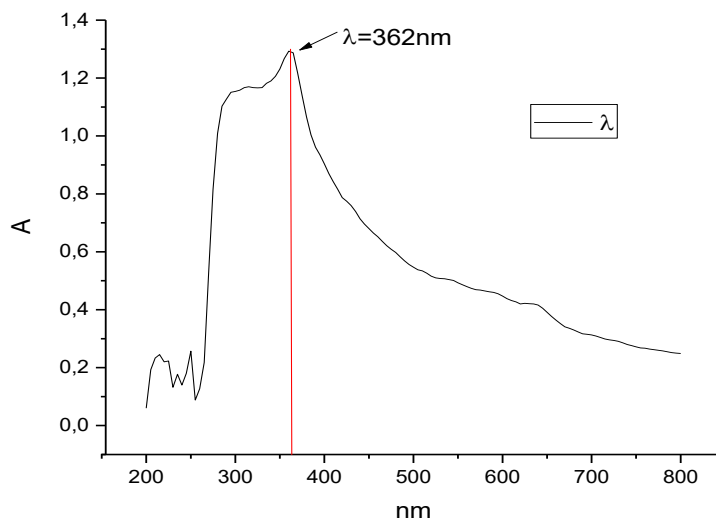


Figure 13 : Courbe d'absorbance des NPs-ZnO en fonction de la longueur d'onde.

III.1.2 Zetasizer des NPs-ZnO

Le Zetasizer est un instrument de référence largement utilisé pour la caractérisation physico-chimique des nanoparticules, en particulier pour la mesure de la taille hydrodynamique, de la distribution granulométrique et du potentiel zêta. Ces paramètres sont essentiels pour évaluer la qualité, la stabilité et les performances potentielles des nanomatériaux dans diverses applications.

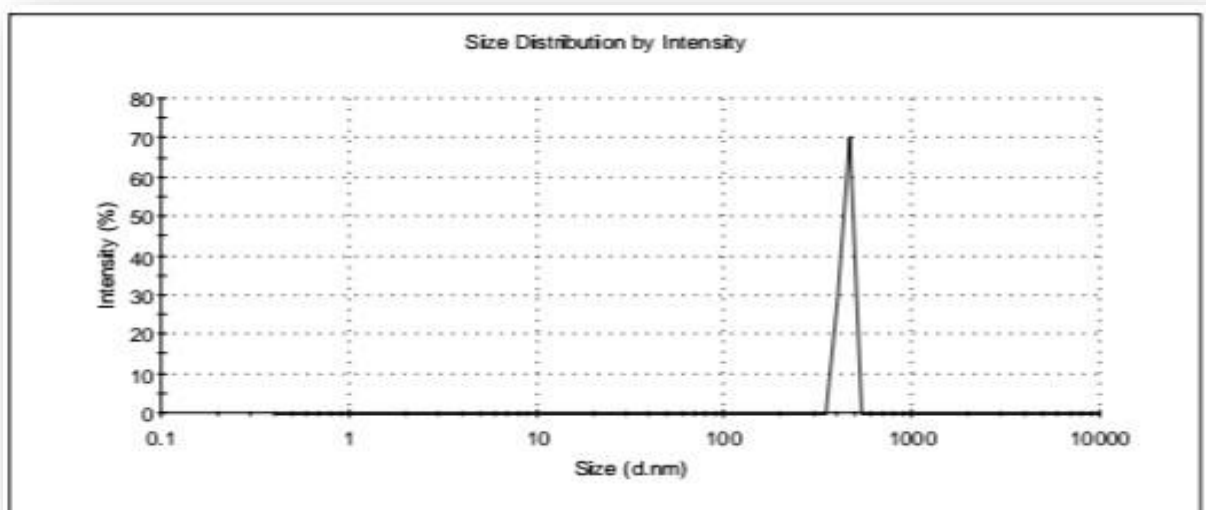


Figure 14: Zetasizer des NPs-ZnO.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Dans notre étude, l'analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS) réalisée à l'aide du Zetasizer a révélé une distribution de taille de particules étroite avec un seul pic prononcé, ce qui témoigne d'une bonne homogénéité des nanoparticules et d'un système monodisperse. La taille moyenne des NPsZnO est estimée à environ 400 nm, ce qui est conforme aux valeurs attendues pour ce type de matériau synthétisé par voie verte. Ce résultat confirme le succès de la préparation des NPsZnO à partir de la méthode utilisée.

Par ailleurs, la mesure du potentiel zêta a donné une valeur particulièrement élevée de +440 mV, indiquant que les nanoparticules possèdent une surface fortement chargée positivement. Un potentiel zêta aussi élevé est généralement associé à une excellente stabilité colloïdale, car les charges similaires présentes à la surface des particules induisent des forces de répulsion électrostatiques qui empêchent leur agrégation ou sédimentation. Cette propriété est cruciale pour assurer une dispersion stable des nanoparticules en suspension, ce qui est fondamental pour leurs applications en adsorption, catalyse ou biotechnologie.

III.2 Caractérisations des billes Alg-NPsZnO



Figure 15: Billes Alg-NPsZnO

III.2.1 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge

L'analyse FTIR des billes Alg-NPs-ZnO est illustrée dans la Figure 16.

Chapitre III : Résultats et Discussions

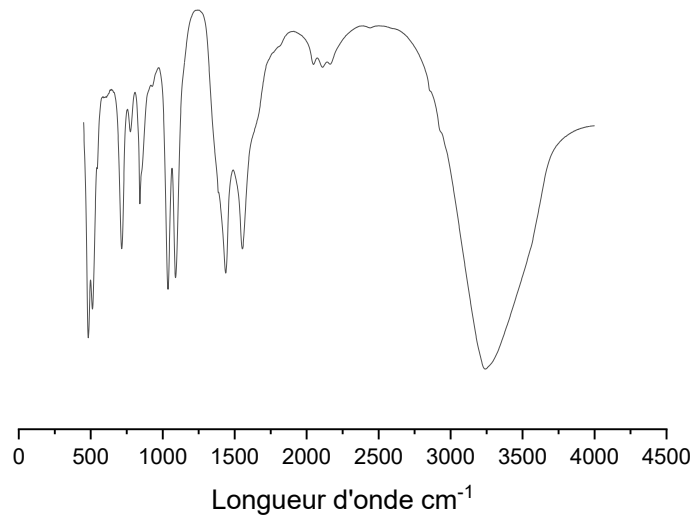


Figure 16 : Spectre des billes Alg-NPs-ZnO

Le spectre des billes Alg-NPsZnO présente les bandes caractéristiques suivantes :

- Large bande autour de 3300–3400 cm^{-1} : Vibration d'élongation O–H des groupes hydroxyles (alginate et eau adsorbée).
- Bande autour de 1600 cm^{-1} : Vibration d'élongation asymétrique du groupe carboxylate COO^- , signature typique de l'alginate.
- Bande autour de 1400 cm^{-1} : Vibration symétrique du COO^- .
- Bande vers 1020–1100 cm^{-1} : Vibration d'élongation C–O–C des polysaccharides.
- Bande vers 500–600 cm^{-1} : Bande caractéristique de la vibration Zn–O, confirmant la présence des NPsZnO.

III.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin d'étudier la morphologie des billes Alg-NPsZnO avec une précision nanométrique, une analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Les images obtenues sont présentées dans la figure 17.

Chapitre III : Résultats et Discussions

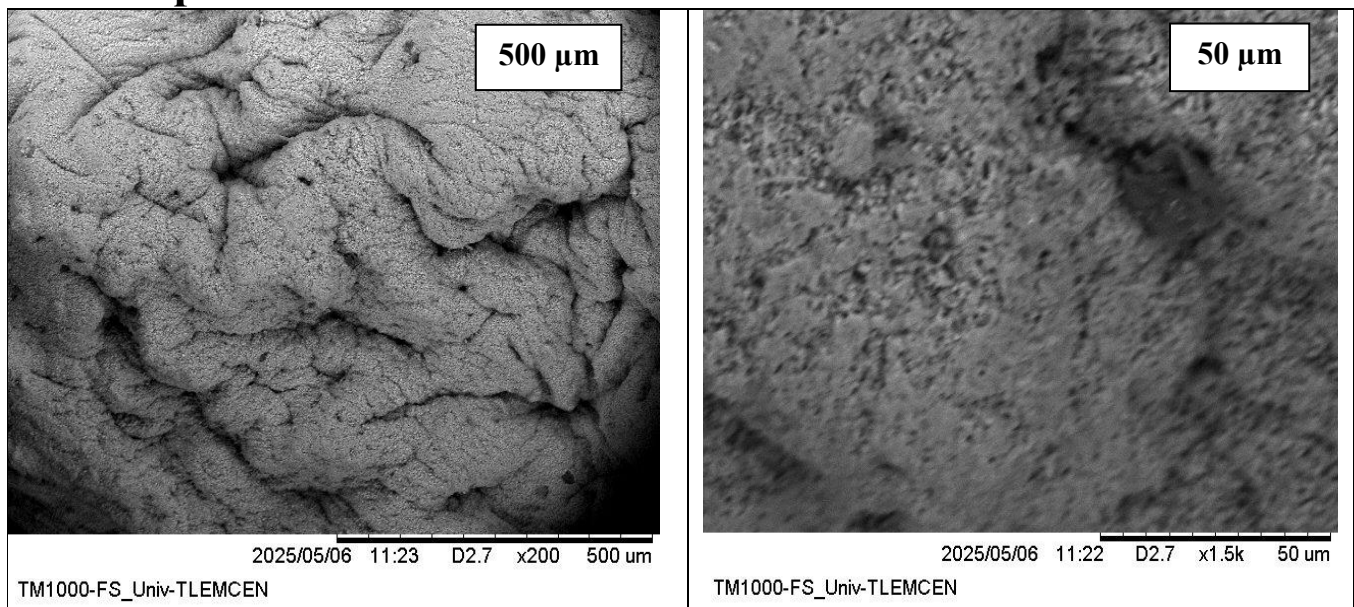


Figure 17: Images MEB des billes Alg-NPsZnO

Les micrographies MEB obtenues à deux grossissements (50 et 100 µm) révèlent des informations précieuses sur la morphologie des billes d'alginate chargées en nanoparticules de zinc. À faible grossissement, la surface externe des billes présente une texture granuleuse et relativement homogène, sans fissures apparentes, ce qui témoigne d'une bonne cohésion structurale de la matrice. La porosité visible pourrait favoriser la diffusion des espèces au sein du matériau, ce qui est un avantage dans le cadre d'applications d'adsorption ou de libération contrôlée.

À un grossissement plus élevé (100 µm), la surface montre une rugosité marquée, avec des zones sombres susceptibles de correspondre à des nanoparticules encapsulées ou légèrement enfouies dans le réseau polymérique. L'absence de cristaux bien définis en surface indique que les nanoparticules de zinc sont majoritairement incorporées dans la matrice d'alginate, plutôt qu'adsorbées en surface. Cette observation suggère une encapsulation efficace, probablement via des interactions physico-chimiques entre les ions zinc et les groupements carboxylates de l'alginate.

Ces résultats confirment que la méthode d'encapsulation employée permet une répartition homogène des nanoparticules dans les billes, tout en conservant une morphologie favorable à l'application ciblée.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.3 Adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve par les billes Alg-NPsZnO

III.3.1 Comparaison de l'adsorption entre les NPsZnO et les billes Alg-NPsZnO

La figure 18 représente la comparaison d'adsorption de Bleu basique et Vert de cuve entre la poudre des NPs-ZnO et billes Alg-NPsZnO.

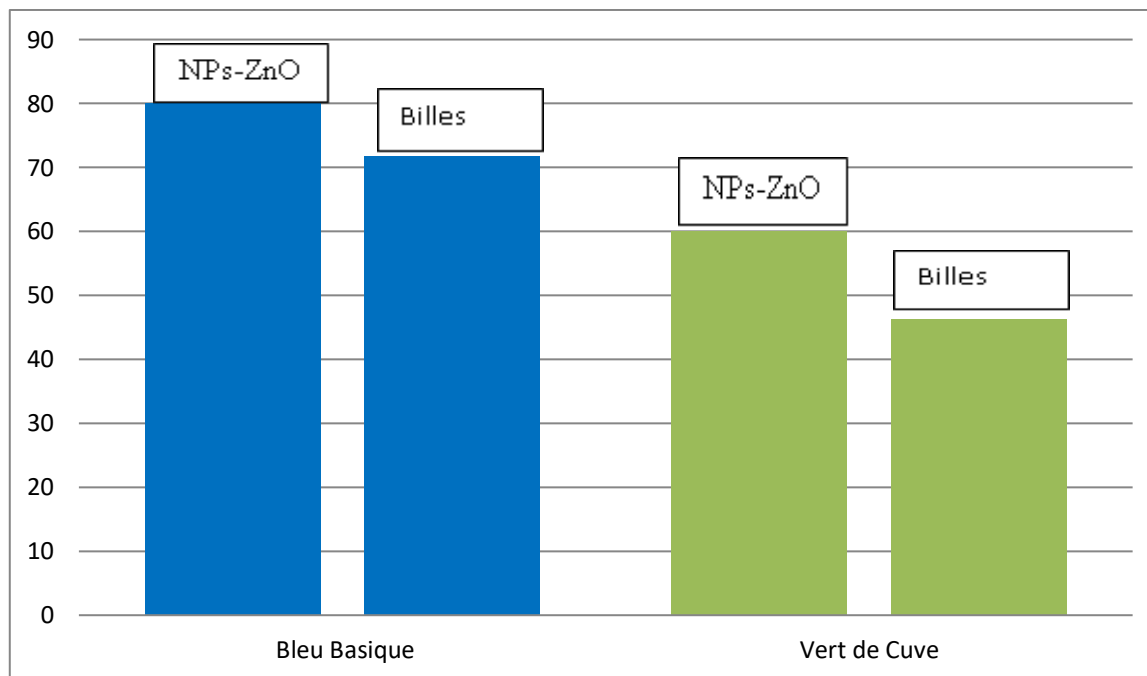


Figure 18 : Comparaison d'adsorption entre les NPsZnO et billes Alg-NPsZnO

Bien que les taux d'adsorption obtenus avec les billes d'alginate chargées en NPsZnO soient inférieurs à ceux de la poudre (46 % et 71 % contre 60 % et 85 % pour le Vert de Cuve et le Bleu Basique, respectivement), ces billes présentent des avantages pratiques notables pour le traitement des eaux. Leur principal atout réside dans la facilité de récupération après traitement, contrairement aux poudres fines qui nécessitent des méthodes de séparation complexes comme la centrifugation ou la filtration sur membrane. Les billes Alg-NPsZnO peuvent en effet être isolées simplement par décantation ou filtration classique, ce qui est un avantage considérable à l'échelle industrielle.

III.2.2 Effet de la quantité des NPsZnO

La Figure 19 illustre l'influence de la quantité de NPsZnO sur l'adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve par les billes Alg-NPsZnO.

Chapitre III : Résultats et Discussions

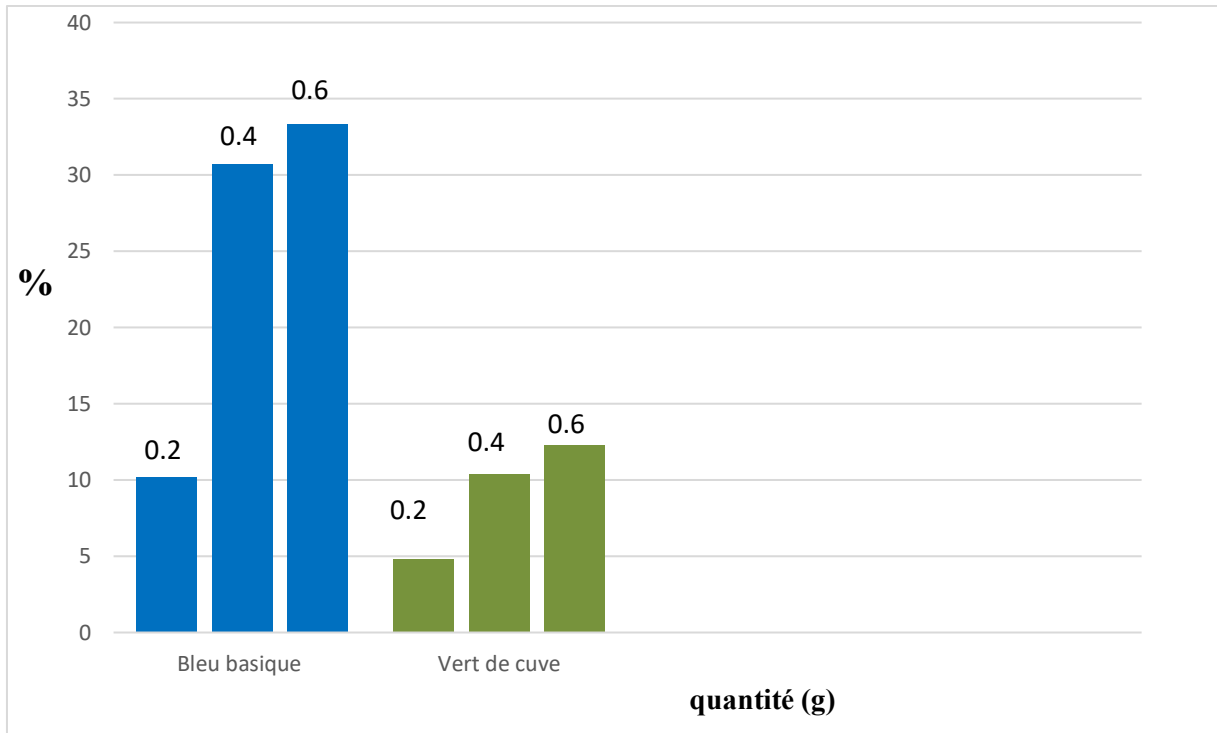


Figure 19 : Effet de la quantité de NPzZnO incorporée dans les billes Alg-NPzZnO

L'impact de la quantité de NPzZnO incorporées dans les billes d'alginate sur l'adsorption des colorants textiles a été évalué en faisant varier cette quantité à 0,2 g, 0,4 g et 0,6 g. Comme l'illustre le diagramme, l'augmentation progressive de la quantité de NPz-ZnO entraîne une amélioration notable de la capacité d'adsorption pour les deux colorants étudiés. Cette amélioration peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique et du nombre de sites actifs disponibles pour interagir avec les molécules des colorants.

Toutefois, bien que la tendance reste croissante, l'écart observé entre 0,4 g et 0,6 g est relativement faible comparé à celui enregistré entre 0,2 g et 0,4 g. Cela suggère une efficacité marginale décroissante au-delà d'un certain seuil, possiblement en raison d'une saturation des sites d'adsorption ou d'une dispersion non homogène des NPzZnO à des concentrations plus élevées.

Ainsi, en tenant compte à la fois de l'efficacité obtenue et des considérations économiques liées à l'utilisation des nanoparticules, la quantité de 0,4 g a été retenue comme condition optimale pour la suite de l'étude. Elle représente un compromis pertinent entre performance et coût, justifiant son choix pour les expérimentations ultérieures.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.2.3 Effet de concentration de Bleu Basique et de Vert de Cuve

La figure 20 illustre l'influence de la concentration initiale des colorants textiles Bleu Basique et Vert de cuve sur leur adsorption par les billes d'alginate contenant des NPsZnO.

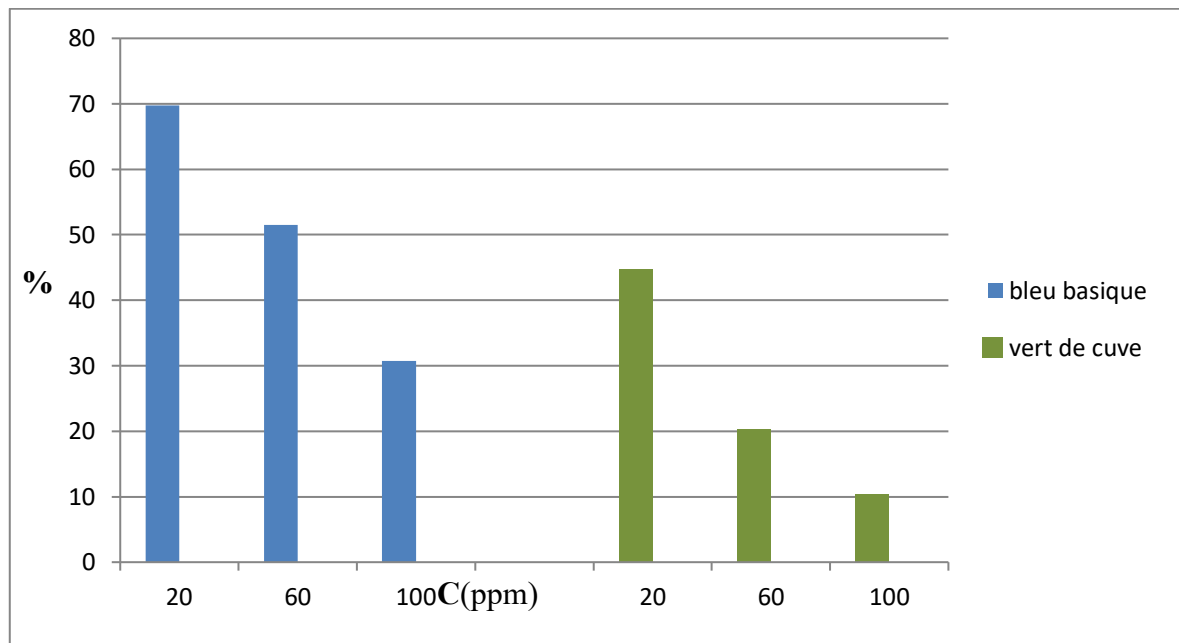


Figure 20 : Effet de concentration de Bleu Basique et de Vert de Cuve

L'effet de la concentration initiale des colorants textiles Bleu basique et Vert de cuve sur leur adsorption par les billes Alg-NPsZnO révèle une tendance inversement proportionnelle entre la concentration et le pourcentage d'adsorption. À faible concentration (20 ppm), les pourcentages d'adsorption sont les plus élevés. Cela s'explique par la disponibilité abondante des sites actifs sur la surface des billes, permettant une interaction efficace entre les molécules de colorant et l'adsorbant.

En revanche, à des concentrations plus élevées (60 ppm et 100 ppm), l'efficacité d'adsorption diminue. Cette baisse est due à la saturation progressive des sites d'adsorption, ce qui limite la fixation des molécules de colorant restantes en solution. De plus, la compétition entre les molécules pour accéder aux sites disponibles devient plus intense à haute concentration, réduisant ainsi la capacité d'adsorption globale du matériau.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.2.4 Effet de dose des billes Alg-NPsZnO

La figure 21 met en évidence l'impact de la dose de billes Alg-NPsZnO sur l'adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve.

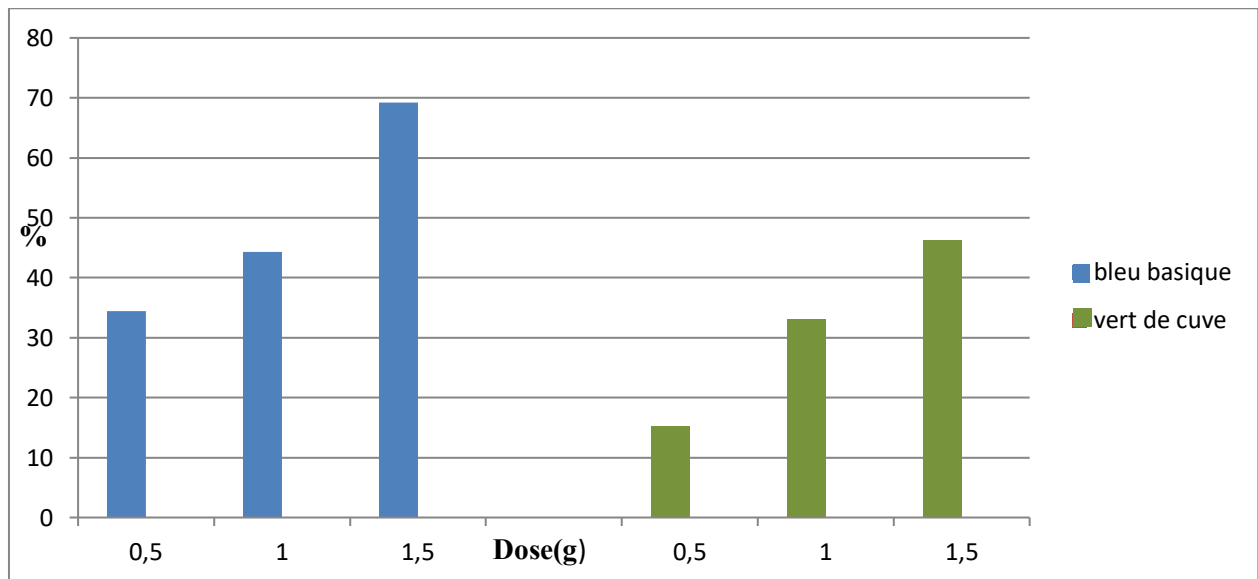


Figure 21 : Effet de dose des billes Alg-NPsZnO

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption des colorants textiles Bleu basique et Vert de cuve par les billes d'alginate révèle une tendance directement proportionnelle entre la dose et le pourcentage d'adsorption. À faible dose (0,5 g), les pourcentages d'adsorption sont faibles, tandis qu'ils augmentent significativement à mesure que la dose passe à 1 g puis 1,5 g. Cette amélioration s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour fixer les molécules de colorant. En effet, une plus grande quantité d'adsorbant offre davantage de surface d'interaction avec les molécules de colorant, ce qui favorise leur fixation.

III.2.5 Effet de temps de contact

La figure 22 présente l'influence du temps de contact sur l'adsorption des colorants textiles Bleu basique et Vert de cuve par les billes Alg-NPsZnO.

Chapitre III : Résultats et Discussions

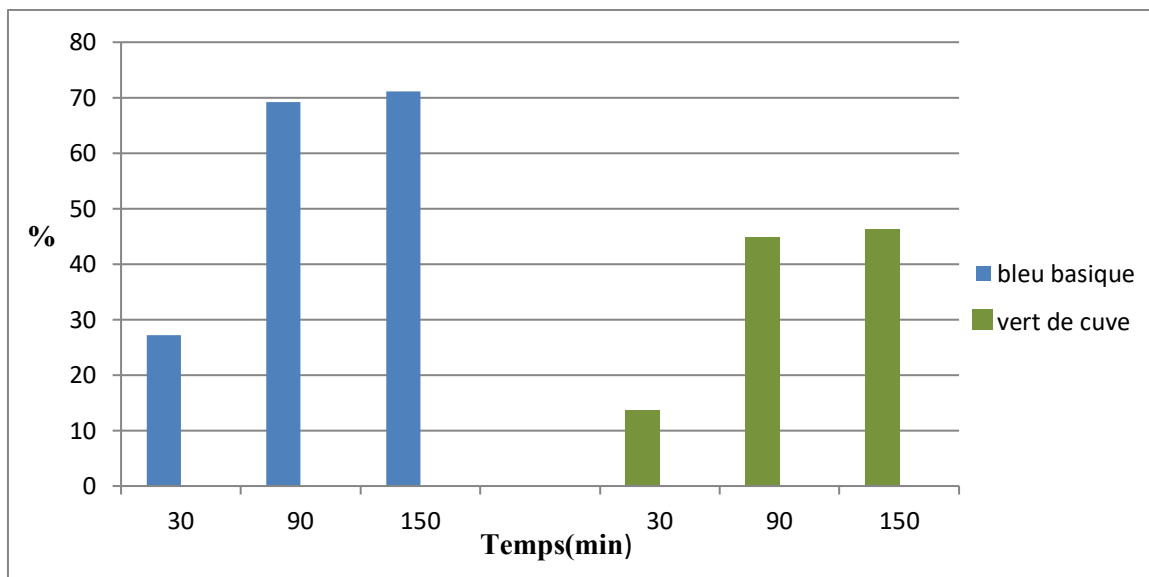


Figure 22 : Effet de temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption montre une augmentation progressive du pourcentage d'adsorption pour les deux colorants au fil du temps. À 30 minutes, l'adsorption est relativement faible, puis elle augmente considérablement à 90 minutes, pour se stabiliser à 150 minutes. Cette tendance suggère que l'adsorption est rapide au début, lorsque de nombreux sites actifs sont disponibles, puis atteint un plateau en raison de la saturation de ces sites. Après un certain temps, l'équilibre est atteint entre les molécules adsorbées et celles en solution, limitant ainsi l'adsorption supplémentaire.

III.2.6 Comparaison de l'adsorption entre le Bleu Basique et le Vert de Cuve

L'étude comparative de l'adsorption de deux colorants textiles – le bleu basique et le vert de cuve par les billes Alg-NPsZnO a révélé une adsorption nettement plus élevée pour le bleu basique. Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs structuraux et physico-chimiques des colorants.

La charge cationique du Bleu Basique constitue un facteur déterminant. En effet, la structure de ce colorant montre la présence d'un groupement ammonium quaternaire (N^+), qui interagit électro statiquement avec les groupements carboxylates ($-COO^-$) présents dans la matrice d'alginate. De plus, les nanoparticules de zinc intégrées dans la matrice peuvent également stabiliser ces interactions via des liaisons de coordination. À l'inverse, le vert de cuve est une

Chapitre III : Résultats et Discussions

molécule neutre, de type anthraquinonique, qui ne présente pas de charge facilitant ce type d'interaction électrostatique.

Par ailleurs, le bleu basique possède plusieurs groupes polaires (hydroxyle, méthoxy, fonctions amines), ce qui augmente les possibilités de formation de liaisons hydrogène avec les fonctions -OH de l'alginate et les sites actifs des nanoparticules de zinc. Le vert de cuve, bien que riche en cycles aromatiques, présente une structure plus rigide et plane, avec des groupements fonctionnels moins polarisables (groupes carbonyles et amines secondaires), ce qui limite ses interactions avec le matériau adsorbant.

Enfin, la meilleure solubilité du bleu basique dans l'eau, due à sa polarité élevée, favorise une diffusion plus rapide et plus efficace à l'intérieur du réseau d'alginate, augmentant ainsi sa probabilité de rencontre avec les sites d'adsorption. Cette accessibilité est moindre pour le vert de cuve, dont la structure aromatique condensée le rend moins hydrophile.

III.2.7 Caractérisations des Billes Alg-NPsZnO après adsorption

Les figures 23 et 24 illustrent les billes d'Alg-NPsZnO après l'adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve, respectivement. Le changement de couleur des billes confirme la rétention des colorants, témoignant ainsi de l'efficacité du processus d'adsorption.

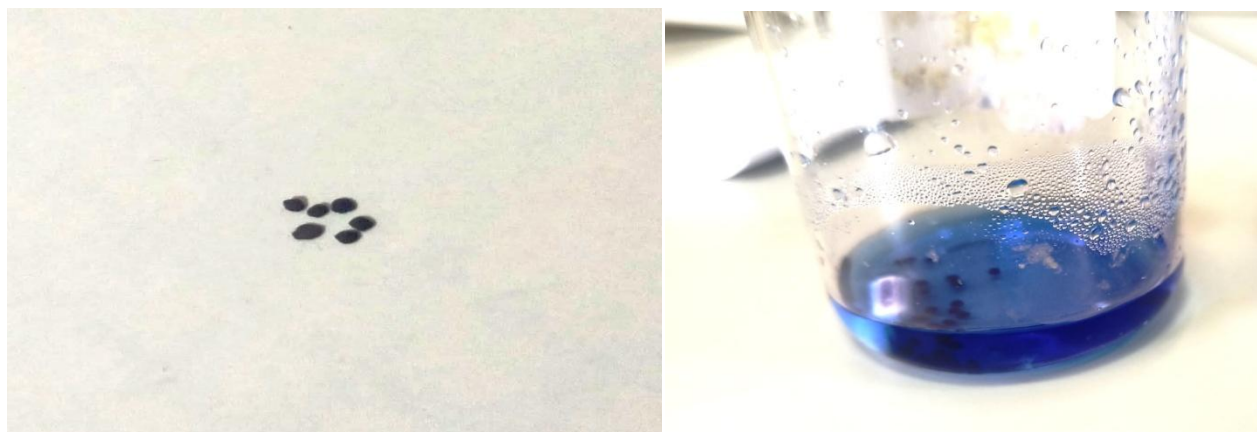


Figure 23: Billes Alg-NPsZnO après adsorption de Bleu Basique.

Chapitre III : Résultats et Discussions



Figure 24 : Billes Alg-NPsZnO après adsorption de Vert de Cuve.

III.2.7.1 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge après adsorption

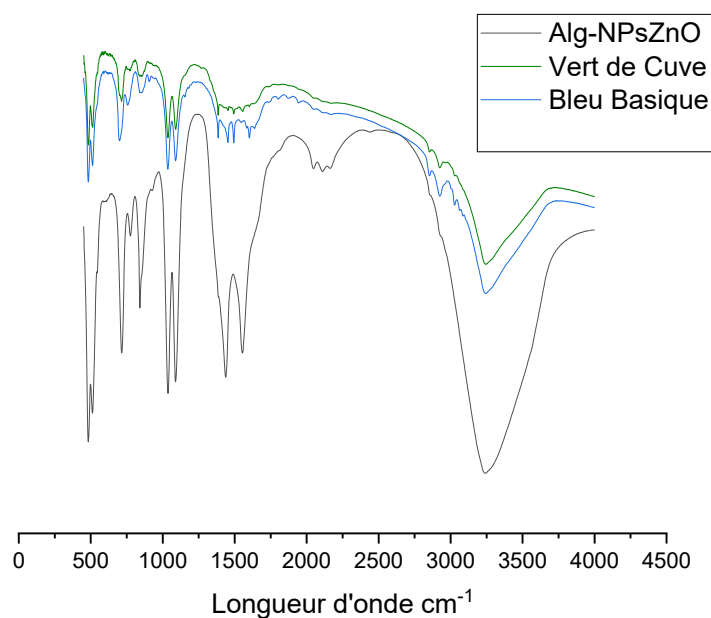


Figure 25 : Spectre des billes Alg-NPsZnO avant et après adsorption des colorants Bleu Basique et Vert de Cuve

➤ Après adsorption du Bleu Basique

On observe les changements suivants :

- Légers décalages des bandes O-H et COO⁻ (vers des fréquences plus basses), indiquant une interaction électrostatique ou liaison hydrogène entre les groupes fonctionnels de l'alginate et les groupes cationiques du Bleu Basique.

Chapitre III : Résultats et Discussions

- Atténuation ou élargissement de certaines bandes, notamment autour de 1600 cm^{-1} , suggérant que les groupes carboxylates sont impliqués dans le processus d'adsorption.
- Apparition possible de nouvelles bandes faibles entre $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ pouvant être attribuées à des groupes aromatiques du colorant adsorbé.

➤ Après adsorption du Vert de Cuve

Les spectres sont similaires, mais avec quelques différences :

- Décalages plus nets ou bandes plus intenses autour de 1600 et 1400 cm^{-1} : Cela suggère une interaction plus marquée avec les groupes carboxylates, en raison de la nature chimique différente du Vert de Cuve.
- Modification de la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, ce qui peut indiquer une interaction également avec les groupes hydroxyles ou les ponts éther (C–O–C).
- Changements visibles dans la région basse fréquence ($<700\text{ cm}^{-1}$) : cela peut refléter des interactions au niveau des liaisons Zn–O, affectées par la présence du colorant.

III.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin d'étudier les modifications morphologiques des billes Alg-NPsZnO après adsorption des colorants textiles Bleu Basique et Vert de Cuve, une analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Les images obtenues mettent en évidence les changements structuraux survenus à la surface des billes suite à l'interaction avec les colorants, et sont présentées dans la figure 26.

Chapitre III : Résultats et Discussions

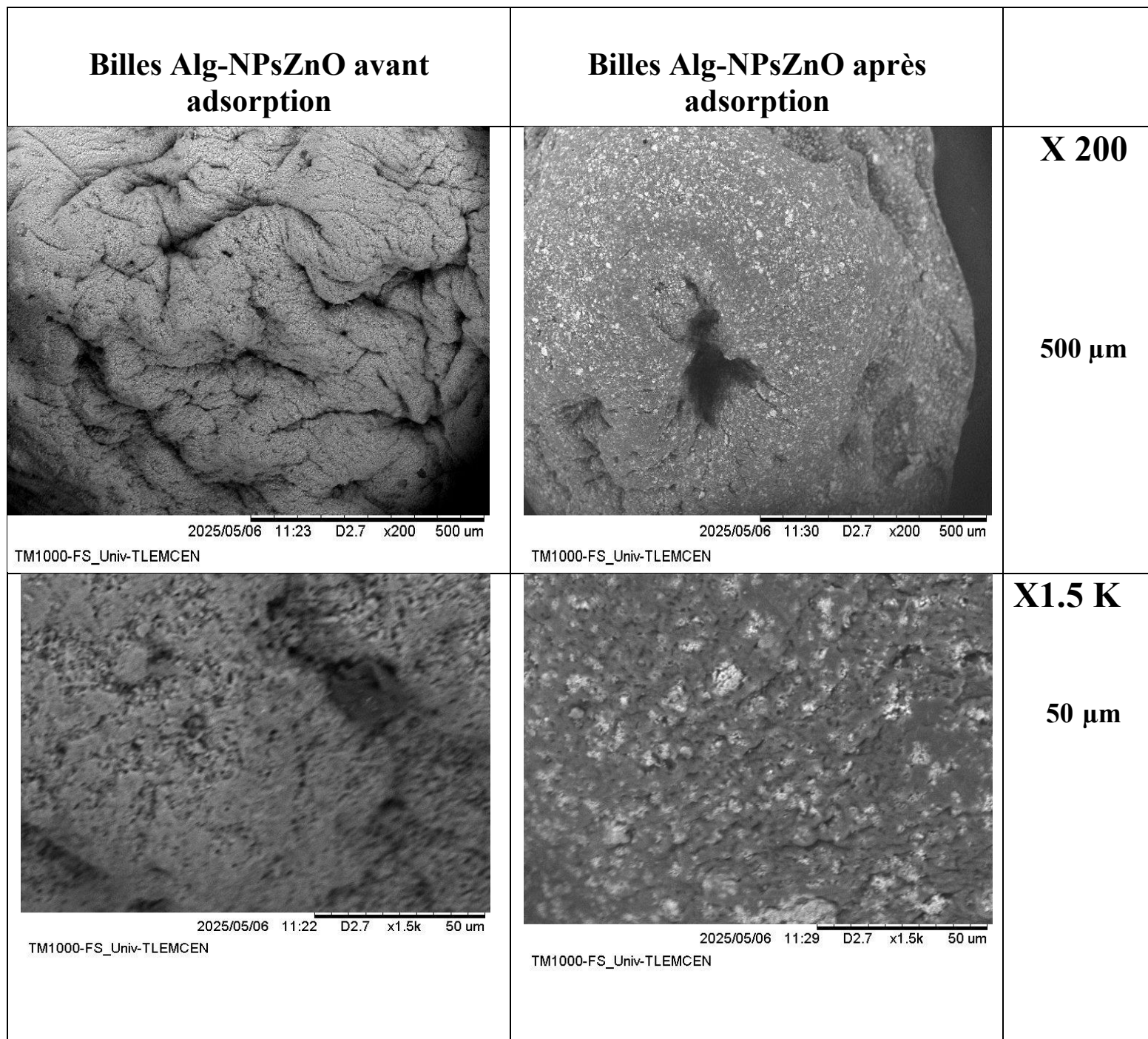


Figure 26: Images MEB des billes Alg-NPsZnO après adsorption des colorants Bleu Basique et Vert de Cuve

Après adsorption des colorants Bleu Basique et Vert de Cuve, des modifications morphologiques nettes sont observées à la surface des billes. À l'échelle macroscopique (50 μm), la surface initialement homogène présente désormais des zones plus sombres et des micro-agglomérations, indiquant une accumulation de colorants. La porosité paraît localement réduite, certains pores étant partiellement obstrués, suggérant une adsorption à la fois en surface et en profondeur. À plus fort grossissement (100 μm), la texture devient hétérogène, marquée par des

Chapitre III : Résultats et Discussions

dépôts localisés sous forme de couches ou d'amas. La présence de microstructures plus nettes et la diminution apparente de la rugosité de fond traduisent une couverture partielle de la surface par les molécules adsorbées, confirmant l'interaction entre les colorants et les sites actifs de la matrice.

Conclusion Générale

Dans un contexte mondial marqué par la raréfaction des ressources naturelles et l'augmentation de la pollution industrielle, notamment celle causée par les colorants textiles présents dans les eaux usées, ce travail s'inscrit dans une démarche de développement durable, alliant valorisation de déchets organiques, chimie verte et traitement des polluants.

L'objectif principal de cette étude était de développer un bioadsorbant écologique, efficace et biodégradable à partir d'un déchet agroalimentaire abondant : les écorces d'orange. Celles-ci ont été utilisées comme source d'agents réducteurs et stabilisants pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO). Cette méthode, respectueuse de l'environnement, a permis d'éviter le recours à des produits chimiques toxiques. Les analyses UV-Visible, Zetasizer, FTIR et MEB ont confirmé la formation de nanoparticules stables, de taille homogène, bien intégrées dans la matrice d'alginate, permettant la fabrication de billes Alg-NPsZnO facilement manipulables, récupérables et potentiellement utilisables à grande échelle.

L'évaluation des performances d'adsorption a porté sur deux colorants textiles représentatifs : le Bleu Basique (cationique) et le Vert de Cuve (neutre). Les résultats ont révélé que le bioadsorbant développé présente une capacité d'adsorption plus élevée pour le Bleu Basique, ce qui s'explique par la présence de groupes fonctionnels chargés négativement (carboxylates) à la surface de l'alginate et des NPs-ZnO, favorisant les interactions électrostatiques avec les colorants cationiques.

Les conditions optimales d'adsorption ont été déterminées comme suit :

- Dose d'adsorbant : 1,5 g/L
- Concentration initiale en colorant : 20 mg/L
- Temps de contact : 150 minutes
- pH non ajusté (proche de la neutralité)

Sous ces conditions, le taux d'élimination du Bleu Basique a atteint plus de 85 %, tandis que celui du Vert de Cuve était inférieur, confirmant l'influence du type de colorant sur l'efficacité du processus. Il a également été démontré que l'augmentation de la dose de ZnO améliore la capacité d'adsorption jusqu'à un certain seuil, au-delà duquel l'effet plateau est atteint.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Cette étude confirme ainsi la faisabilité technique et l'efficacité d'un bioadsorbant à base de NPs-ZnO issues d'une synthèse verte, combiné à une matrice polymérique naturelle, pour le traitement des eaux contaminées. Le matériau obtenu cumule de nombreux avantages : simplicité de préparation, faible coût, biodégradabilité, absence de toxicité et bonne efficacité vis-à-vis des polluants organiques.

Enfin, cette recherche propose une solution alternative et prometteuse aux adsorbants conventionnels, s'inscrivant pleinement dans une logique de valorisation des déchets, de protection de l'environnement et de transition vers une industrie plus verte. Ce travail ouvre des perspectives intéressantes peuvent être envisagées, notamment l'application à d'autres types de polluants, l'optimisation à l'échelle pilote, ou encore la réutilisation du bioadsorbant dans des cycles successifs d'adsorption/désorption.

Références

Chapitre III : Résultats et Discussions

- [1] Boumelta, Z., Boubekour, H., Bouali, Y., & Chebab, S. E. (2021). *Évaluation de la contamination métallique de certaines sources d'eau potable dans la wilaya de Jijel* (Thèse de doctorat, Université de Jijel).
- [2] Sharma, V. K., & Feng, M. (2019). Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 3–16.
- [3] Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Tijani, J. O., & Suleiman, M. A. T. (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11(2), 48.
- [4] Rehman, A., Khan, S., Sun, F., Peng, Z., Feng, K., Wang, N., ... & Li, H. (2024). Exploring the nano-wonders: Unveiling the role of nanoparticles in enhancing salinity and drought tolerance in plants. *Frontiers in Plant Science*, 14, 1324176.
- [5] Varaprasad, K., Jayaramudu, T., Kanikireddy, V., Toro, C., & Sadiku, E. R. (2020). Alginate-based composite materials for wound dressing application: A mini review. *Carbohydrate Polymers*, 236, 116025.
- [6] Arga, B. É. L. A. V., Eiczinger, M. Ó. M., & Omogyi, V. I. S. (2019). Immobilization of laccase in alginate beads. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 47, 17–23.
- [7] Rajput, N. (2015). Methods of preparation of nanoparticles: A review. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7(6), 1806.
- [8] Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.
- [9] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931.
- [10] Hussain, I., Singh, N. B., Singh, A., Singh, H., & Singh, S. C. (2016). Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology Letters*, 38, 545–560.
- [11] Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2022). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3028–3035.
- [12] Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R. A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, K., & Kim, H. S. (2019). A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology*, 30(39), 392001.
- [13] Sheikh, M., Pazirofteh, M., Dehghani, M., Asghari, M., Rezakazemi, M., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2020). Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123475.

Chapitre III : Résultats et Discussions

- [14] Barani, D. (2020). *Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L.* (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra).
- [15] Lopez, A. D. (2002). *Caractérisation et optimisation de la flaveur de jus d'orange non fait de concentré* (Thèse de doctorat, Université Laval).
- [16] Kourou, F., & Idris, R. (2024). *Écorces d'agrumes: Compositions, bienfaits et valorisations en agroalimentaire* (Thèse de master, Université Mouloud Mammeri).
- [17] Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M. I., et al. (2019). Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Current Pharmaceutical Design*, 25(34), 3645–3663.
- [18] Yang, J., Chen, J., Pan, D., Wan, Y., & Wang, Z. (2013). pH-sensitive interpenetrating network hydrogels based on chitosan derivatives and alginate for oral drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 92, 719–725.
- [19] Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., & Bahrami, H. (2011). Preparation, characterization and dye adsorption properties of biocompatible composite (alginate/titania nanoparticle). *Desalination*, 275, 93–101.
- [20] Venkatesan, J., et al. (2017). Antimicrobial and anticancer activities of porous chitosan–alginate biosynthesized silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 515–526.
- [21] Gopalakannan, V., & Viswanathan, N. (2015). Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 862–867.
- [22] Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., & Djellouli, B. (2018). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 854–862.
- [23] Shamhari, N. M., Wee, B. S., Chin, S. F., & Kok, K. Y. (2018). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chimica Slovenica*, 65(3).

Résumé :

Ce travail porte sur la valorisation de déchets alimentaires, en particulier les écorces d'orange, pour la préparation d'un bioadsorbant écologique à base de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), destiné à l'adsorption de colorants textiles. La synthèse verte des NPsZnO a été réalisée à partir d'extraits d'écorces d'orange, puis les nanoparticules ont été encapsulées dans une matrice d'alginate afin de former des billes d'adsorbant Alg-NPsZnO, faciles à manipuler. Ces billes ont été évaluées pour leur capacité à éliminer deux colorants présents dans les eaux usées : le Bleu Basique et le Vert de Cuve. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés, notamment la concentration initiale en colorant, la dose d'adsorbant et le temps de contact. Les résultats ont montré une adsorption optimale à une dose de 1,5 g/L, une concentration en colorant de 20 mg/L et un temps de contact de 150 minutes. L'adsorption s'est révélée plus efficace pour le Bleu Basique, en raison de sa charge positive facilitant son interaction avec la surface de l'adsorbant. Ce travail met en évidence une solution durable, économique et prometteuse pour le traitement des effluents industriels, s'inscrivant pleinement dans une démarche d'économie circulaire et de chimie verte.

Abstract:

This work focuses on the valorization of food waste, particularly orange peels, for the preparation of an eco-friendly bioadsorbent based on zinc oxide (ZnO) nanoparticles, intended for the adsorption of textile dyes. The green synthesis of ZnO nanoparticles (NPsZnO) was carried out using extracts from orange peels. The resulting nanoparticles were then encapsulated in an alginate matrix to form Alg-NPsZnO beads, which are easy to handle. These beads were evaluated for their ability to remove two dyes commonly found in wastewater: Basic Blue and Vat Green. Several experimental parameters were investigated, including the initial dye concentration, adsorbent dosage, and contact time. The results showed optimal adsorption at a dose of 1.5 g/L, a dye concentration of 20 mg/L, and a contact time of 150 minutes. Adsorption was more effective for Basic Blue, due to its positive charge which enhances interaction with the adsorbent surface. This study highlights a sustainable, cost-effective, and promising solution for the treatment of industrial effluents, fully aligned with the principles of circular economy and green chemistry.

ملخص:

يركز هذا العمل على تنمية النفايات الغذائية، وخاصة قشور البرتقال، من خلال إعداد مادة مازة حيوية صديقة للبيئة تعتمد على النانوية ZnO بهدف إزالة الأصباغ النسيجية. تم إنجاز التخليق الأخضر لجسيمات (ZnO) جسيمات نانوية من أكسيد الزنك سهلة Alg-NPsZnO باستخدام مستخلصات قشور البرتقال، ثم تم تغليف هذه الجسيمات داخل مصفوفة من الألبينات لتكوين كريات الاستخدام. تم تقييم هذه الكريات لقدرتها على إزالة صبغتين شائعتين في مياه الصرف الصناعي: الأزرق القاعدي والأخضر القلوي. وقد تم دراسة عدة عوامل تجريبية مثل تركيز الصبغة الابتدائي، وجرعة المادة المازة، ومدة التلامس. أظهرت النتائج أن أفضل شروط الامتزاز كانت بجرعة مقدارها 1.5 غ/ل، وتركيز صبغة 20 ملغ/ل، ووقت تلامس قدره 150 دقيقة. وكانت فعالية الامتزاز أكبر تجاه الصبغة الزرقاء القاعدية، بفضل شحنتها الموجبة التي تعزز تفاعلها مع سطح المادة المازة. يسلم هذا العمل الضوء على حل مستدام واقتصادي وواعد لمعالجة مياه الصرف الصناعي، مما ينسجم تمامًا مع مبادئ الاقتصاد الدائري والكيمياء الخضراء.