



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

M^{elle} BOURAADA Chahrazed

Sur le thème

Etude de la photodégradation du cristal violet en solution aqueuse par un matériau synthétisé à partir des ressources naturelles

Soutenu publiquement le 8 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr GUENFOUD Fouad	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Remerciements

Ce mémoire a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "**LCIE**" de l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à remercier "**Allah**" le tout puissant qui nous a nous données le courage, la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Ma reconnaissance va tout particulièrement à mon directeur de mémoire **Mr GUENFOUD Fouad** pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire et pour la qualité de son encadrement, son soutien et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener ce travail dans de bonnes conditions toute en respectant ma liberté de pensée, de parole et d'action, mais aussi pour la confiance qu'il m'a accordé.

Mes sincères remerciements vont également au professeur **BENGUELLA Belkacem** Directeur du laboratoire LCIE d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire. et d'avoir permis de réaliser ce travail avec les meilleures conditions au sein du laboratoire.

Un grand **MERCI** au professeur **MOKHTARI Malika** qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail, Je ne la remercierais jamais assez, Pour ses valeurs humaines, Fermes et authentiques qui m'a aussi dirigé et coordonné avec diligence et savoir-faire. Qu'elle trouve l'expression de mon profond respect.

Je tiens à remercier également, Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité ainsi que tous les chercheurs du laboratoire LCIE pour leur gentillesse et leur soutien moral.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer au sein de l'Université

ABOU BEKR BELKAID- TLEMCEM

Dédicaces

Ce modeste travail est dédié à :

La mémoire de mon cher papa aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Puisse dieu le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricordes.

A maman chérie pour son soutien, son aide, et son amour ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation

A mes frères et sœurs Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle.

A mes beaux-frères et ma belle-sœur

A mes neveux et nièces

*A mon âme sœur **Lina** pour son soutien moral, je suis si chanceuse que tu fasses partie de ma vie*

A tous ceux qui me sont chers

BOURAADA CHAHRAZED

Sommaire

Remerciement	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	4
Partie A : Les colorants	5
I. Introduction	5
II. Définition des colorants	5
III. Classification des colorants	7
III.1. Classification selon l'origine	7
• Les colorants naturels	7
a. Colorants naturels d'origine végétale	7
b. Colorants d'origine animale.....	8
c. Colorants d'origine micro-organisme	9
d. Colorants naturels d'origine minérale	9
• Les colorants synthétisés	10
III.2. Classification selon domaine d'application	10
• Industrielle	10
• Alimentaire.....	11
III. Impact des colorants sur l'environnement et sur la santé	11
• Sur l'environnement	11
• Sur la santé	12

Partie B : Procédé d'oxydation avancée	13
I. Introduction	13
II. Les procédés d'oxydation avancée	13
III. Radicaux hydroxyles (HO•)	14
IV. Classification des procédés d'oxydation avancés	16
V. Photocatalyse hétérogène	16
V. 1. Principe de photocatalyse hétérogène	17
V. 2. Les matériaux semi conducteurs.....	18
V. 3. Choix du photo-catalyseur.....	19
Partie C : Synthèse verte des photocatalyseurs	21
I. Introduction	21
II. La synthèse verte	21
III. Nanoparticules et nanotechnologie	21
1. Nanoparticules	21
2. Méthode de synthèse de nanoparticule	22
3. Synthèse vertes des nanoparticules d'agents	23
• Synthèse d'Ag-NPs par les plantes	24
4. Synthèse verte des nanoparticules de ZnO.....	25
• Synthèse de ZnO-NPs par les pelures de fruit	26
Chapitre II : Partie expérimentale	28
I. Produits chimique utilisés	29
1. Réactifs.....	29
2. polluant modèle.....	29
• Toxicité de CV	30
3. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte	32
a. Pourquoi les feuilles d'olivier ?	33
b. Protocole d'extraction de feuilles d'oliviers	33

c. Synthèse de photocatalyseur: les NPs FeVO ₄	30
II. Dispositifs et protocoles expérimentale	34
1. Montages utilisés pour les procédés photoliques et photocatalytique	34
a. Réacteur photochimique	34
b. La lampe.....	35
2. Techniques d'analyses	36
a. spectrophotométrie UV/Visible	36
b. infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	37
• Principe.....	37
c. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
• Principe	38
3. Matériels utilisés.....	39
a. pH mètre	39
b. Centrifugeuse	39
Chapitre III : résultats et discussion	40
I. Spectre UV-Visible du cristal violet et sa courbe d'étalonnage	41
I.2. La courbe d'étalonnage.....	41
II. Caractérisation du photocatalyseur synthétisé FeVO₄.....	43
1. Analyse par la diffraction des rayons X	43
2. analyse par spectroscopie IR	45
III. Dégradation photolytique de cristal violet (CV)	46
1. Photolyse du CV sous les radiations UV à 254 nm.....	46
2. Aspect cinétique de la photolyse de CV	47
3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation	49
IV. Dégradation photocatalytique du CV utilisant le matériau synthétisé FeVO₄.....	50
1. Influence de l'énergie des radiations	50
2. Effet du pH initial	52
3. Aspect cinétique de la photocatalyse de CV	54
Conclusion générale	56

Références bibliographique	58
Annexe	66
Résumé.....	68

Liste des figures

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure I.1 : exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques	6
Figure I.2 : photographie de la cochenille	8
Figure I.3 : photographie de l'azurite	9
Figure I.4 : Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène (DCO).....	14
Figure I.5 : Caractéristiques du radical OH•.....	15
Figure I.6 : Principe général de photocatalyse hétérogène	18
Figure I.7 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi conducteur et d'un isolant.....	19
Figure I.8 : Illustration de voies plus vertes pour la synthèse des nanoparticules	23
Figure I.9 : Différentes approches de synthèse de nanoparticules d'argent.	24
Figure I.10 : Protocole de synthèse de nanoparticules d'argent à l'aide d'extrait d'un Plante	25
Figure I.11 : les propriétés des ZnO NPS	26

Chapitre II : partie expérimentale

Figure II.1 : image photographique des principales étapes de l'extraction de feuilles d'oliviers.....	33
--	----

Figure I.2 : protocole de synthèse des NPs d' FeVO ₄ par extrait de feuilles d'oliviers	34
Figure I.3 : Réacteur utilisé dans les dégradations photochimique	35
Figure I.4 : Lampes UVP crayon provient de chez Pen-Ray LAMPS GROUP de 254 nm et 365 nm.....	36
Figure I.5 : Un spectrophotomètre UV-Visible-Optizen	36
Figure I.6 : Spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer.....	37
Figure I.7 : Schéma illustrant la loi de Bragg.....	38
Figure I.8 : Appareil DRX -Rigaku Miniflex 600	38
Figure I.9 : Centrifugeuse SIGMA 1-6 P.	39

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Spectre UV-visible de CV.....	41
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage.....	42
Figure III.3 : Chromatogramme DRX du FeVO ₄	44
Figure III.4 : spectre IR du matériau FeVO ₄	45
Figure III.5 : dégradation photolytique du cristal violet	47
Figure III.6 : Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du CV par photolyse	48
Figure III.7 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du CV par la photolyse directe.....	49
Figure III.8 : Influence de la longueur d'onde dans la dégradation photocatalytique du	

CV par le photocatalyseur	50
Figure III.9 : Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du CV	52
Figure III.10 : cinétique de la dégradation photocatalytique du cristal violet	55

Liste des tableaux

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes	6
Tableau I.2: exemples de plantes produisant différents colorants et leur potentiel Applications	7
Tableau I.3 : Potentiels standards d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisables en milieux aqueux.....	15
Tableau I.4 : classification des procédés d'oxydation avancée	16
Tableau I.5 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseur.....	20

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	29
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de CV	31

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1: Absorbance des solutions du cristal violet en fonction de leurs concentrations	42
Tableau III.2: Rendement de dégradation photo-lytique de CV	50
Tableau III.3 : Rendement de dégradation photocatalytique de CV.....	51
Tableau III.4 : Rendement de dégradation photocatalytique de CV en présence de photocatalyseur [FeVO ₄].....	53
Tableau III.5 : les équations des isothermes.....	54

Liste des abréviations

POA : Procédé d'oxydation avancée

HO• : Le radical hydroxyle

DCO : Demande chimique en oxygène

UV : Ultra Violet artificielle fournie par la lampe UV

h⁺ : Trou positif

R• : Radical organique

Eg : Energie de gap

Bc : Bande de conduction

Bv : Bande de valence

eV : Electron volte

NPs : Nanoparticules

Ag-NPs : Nanoparticule d'argent

ZnO-NPs : Nanoparticules d'oxyde de zinc

CV : cristal violet

DRX : Diffraction des rayons X

Introduction Générale

Introduction générale :

N'est un secret pour personne que l'eau, au même titre que l'air, est une des essentielles sources de vie de chaque organisme, Sans l'eau, la terre ne serait qu'un astre mort et aucune vie humaine, biologique, ou animale n'existerait.

L'eau est devenue un or bleu en considérant sa qualité, et elle est trouvée menacée par le déversement anarchique de divers effluents toxiques tels que les colorants qui occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, alimentations et particulièrement dans l'industrie textile.

Les colorants sont parmi les polluants que l'on trouve couramment à des concentrations importantes dans les effluents textiles. Environ 10 000 types de colorants commerciaux sont couramment utilisés. La présence de colorants dans les eaux usées peut causer de graves problèmes à la vie aquatique et aux êtres humains. Par conséquent, l'élimination des colorants des eaux usées est importante afin de minimiser leurs effets dangereux sur l'environnement.

L'élimination responsable de ces colorants est un défi majeur avec des processus de traitement conventionnels tel que l'adsorption, coagulation-floculation et la séparation membranaire. Cette tâche a prouvé son incapacité d'agir comme des techniques efficaces, ce qui implique la nécessité d'envisager des nouveaux procédés complémentaires aux techniques traditionnelles.

De nos jours on dénombre plusieurs chercheurs qui ont consacré dans le domaine de l'oxydation leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « Procédés d'Oxydation Avancée POA » qui se sont avérés très efficaces pour la dégradation de molécules organiques récalcitrants.

Ces derniers se focalisent sur la génération « in situ » des entités radicalaires telles que HO•, avec hyperréactivité et non sélectivité ils permettent une minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination photocatalytique en phase hétérogène du colorant cristal violet par des oxydes métallique considérés comme des photocatalyseurs préparés par voie verte à partir des ressources naturelles tout en respectant notre environnement.

Ce travail est divisé en trois grands chapitres :

✚ Le premier chapitre est consacré à un aperçu général sur les colorants, ces classifications, un aperçu sur les différents procédés d'oxydation avancée utilisés pour la réalisation de ce travail, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles et les réactions prépondérantes intervenant dans les procédés d'oxydation par voie photochimique. Et enfin la synthèse verte des photocatalyseurs

✚ Le deuxième chapitre, décrit les méthodes et les dispositifs expérimentaux ainsi que les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude. le mode opératoire pour la synthèse du matériau à base de fer (FeVO_4)

✚ Le dernier chapitre a consacré aux résultats et discussions sur l'élimination de CV par les différents procédés d'oxydation avancée. Les principal procédé étudié est : la photocatalyse synthétisé.

CHAPITRE I
Synthèse bibliographique

Partie A : Les colorants

I. Introduction :

On signifie par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine minérale ou organique, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) et de changer sa couleur. Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu [1]

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Les anciens égyptiens et prussiens ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Par la suite, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques [2]

Actuellement, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale de colorants est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [3]

II. Définition des colorants :

Les composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachés généralement aux composés aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [4].

***Chromophores:** Ce sont des groupements d'atomes insaturés comportant des systèmes conjugués de liaisons multiples covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

***Auxochromes:** Ce sont des groupements d'atomes saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ max ainsi que l'intensité du maximum d'absorption [5]

Les principaux groupements des colorants sont représentés dans le tableau 1

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [6].

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Métoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br
Ethényl C=C	Chlore -Cl

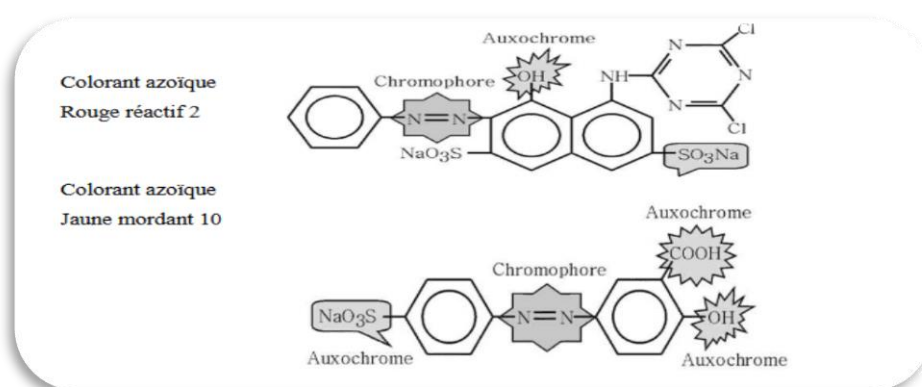


Figure I.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques [14]

III. Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon l'origine, ou selon le domaine d'application

1. Classification selon l'origine :

- **Les colorants naturels :**

Les colorants naturels sont des matériaux provenant de la nature sans modification ni traitement chimique, sur la base de l'origine les colorants naturels sont classés en 4 catégories : les plantes/légumes, insectes/animaux, les minéraux et les microbes [7].

a. Colorants naturels d'origine végétale :

Les colorants naturels d'origine végétale peuvent être extraits des fleurs, des feuilles, des fruits ou racines de plantes, Les familles chimiques correspondantes sont les flavonoïdes, les indigoïdes, les caroténoïdes, les tanins, les bétanidines, les chlorophylles, les naphto-, benzo- et anthraquinones [8].

Le tableau 2 résume certains colorants d'origine végétale et leurs domaines d'application :

Tableau I.2 : Exemples de plantes produisant différents colorants et leur potentiel Applications [7]

Plante	Composé coloré	Couleur	Application typique
Peau d'oignon	Flavonoïde	Jaune, rouge	Fabrication de protéine et polyamide
Safran des indes	Curcuma	Citron brillant, jaune	Nourriture et textiles
Epine-vinette	Anthocyanes	Jaune/rouge	Textiles et pharmaceutique
Tomates	Lycopéne	Rouge, orange	Colorant alimentaire

Peau de raisin noir, carotte Chou noir	Anthocyane	Rose/rouge Mauve/bleue	Colorant alimentaire
Herbe, luzerne et ortie	Chlorophylle	Olive verte	Nourriture, cosmétiques, encre cires, bougie et cuir. Peut être utilisé pour textiles après modification

a. Colorants d'origine animal :

Les colorants d'origine animal sont obtenus soit par excrétion, soit par des corps secs d'insecte, un exemple de colorants d'origine insecte est pourpre extrait de cochenille (figure1).



Figure I.2 : Photographie de la cochenille

La cochenille est utilisée depuis l'époque antique pour obtenir de beaux rouge et violets. Cette teinture déjà connue des Hébreux est utilisée pour les tissus de luxe avec la pourpre. La cochenille est la femelle d'un petit insecte : on peut utiliser différentes cochenilles mais la plus

courante est la cochenille d'Amérique (*Coccus Cacti*). On la trouve dans le commerce sous forme d'insectes séchés ou en poudre (le carmin des peintres et des pâtisseries E120) [9].

b. Colorants d'origine micro-organisme :

Les micro-organismes tels que les bactéries, les algues et les champignons produisent des pigments stables tels que caroténoïdes, flavonoïdes, quinones, riboflavine et prodigiosine. Les pigments sont couramment utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [8]. La start-up française Pili explore : faire produire les colorants par des micro-organismes, selon un procédé de fermentation déjà employé depuis des siècles pour produire des aliments (bière, pain, fromage...) et plus récemment pour les biocarburants ou certains médicaments (protéines, insuline...) [10].

c. Les colorants naturels d'origine minérale :

Les colorants naturels d'origine minérale ou les colorants inorganiques sont obtenus à partir de sels métalliques et oxydes métalliques. Des exemples de colorants dérivés de minéraux sont les pigments rouges des oxydes de fer et plomb, pigments verts des hydrosilicates de fer, magnésium, aluminium et potassium, pigments bleus d'azurite ($\text{Cu}_3 (\text{CO}_3) (\text{OH})_2$ et $2\text{H}_2\text{O}$) [11].

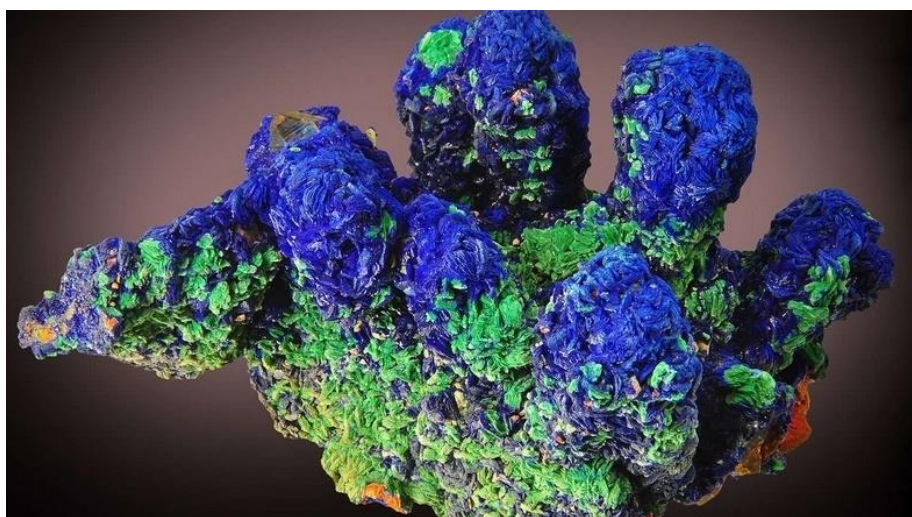


Figure I.3 : Photographie de l'azurite

Les colorants minéraux sont souvent des pigments et non des colorants; ils ont tendance à se disperser dans un cristal ou une poudre sous forme d'application. Par conséquent, l'utilisation

d'origine minérale des colorants ont limités à la peinture. De plus, les colorants d'origine minérale sont associés aux effets environnementaux et sanitaires posés par les métaux lourds comme le plomb et le chrome [8]

- **Les colorants synthétiques :**

Les colorants synthétiques pour application textile peuvent être classés en fonction de la chimie, de méthode d'application et type de fibres sur lesquelles les colorants sont appliqués. Cependant, pour certains et pour plusieurs raisons, différentes terminologies de classification peuvent être appliquées à la fois, par colorant azoïque dispersé, colorant de cuve anthraquinone ou colorant réactif aux phtalocyanines.

2/ Domaine d'application :

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent sur le marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

- ✚ **Industrielle :**

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent sur le marché, Ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités). [12]

Alors l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale.....).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.

- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques ... les enduits

Alimentaire :

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse. L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre [10]

IV. Impact des colorants sur l'environnement et la santé:

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

□ Sur l'environnement:

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [13]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [14].

□ Sur la santé:

Sont dus à certaines capacités de ces colorants [12] qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre géno-toxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Augmentation de la perméabilité intestinale
- Action sur le système nerveux central (syndrome d'hyperactivité)
- Action sur le système nerveux dit 'périphérique : effet excitant

Partie B : Procédé d'oxydation avancée

I. Introduction :

La conséquence des polluants tel que les colorants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus étroites ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que les Procédés d' Oxydation Avancée (POA). Les POA ont été proposés pour diminuer la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O

II. Les procédés d'oxydation avancée :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont commencés à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées [15]. «Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement des eaux générant des radicaux fortement réactifs en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau» [16]. Les POA sont des alternatifs intéressants pour la dégradation des polluants organiques toxiques et non biodégradables car ils permettent une minéralisation partielle ou complète des polluants dans des conditions de température et de pression ambiantes. Ils sont basés sur la génération in situ d'entités très réactives et non sélectives, particulièrement les radicaux hydroxyles HO• [17].

Les (POA) présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie, ou encore le spectre visible de la lumière. Un problème commun à l'ensemble des (POA) est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV). Les catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de (300 nm), condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire. Un autre aspect concernant l'opportunité de l'application des (POA) est relatif à la charge polluante exprimée en (DCO). Seuls les déchets

avec des valeurs de (DCO) relativement faibles ($5,0 \text{ g.L}^{-1}$) peuvent être convenablement traités au moyen de ces techniques [18].

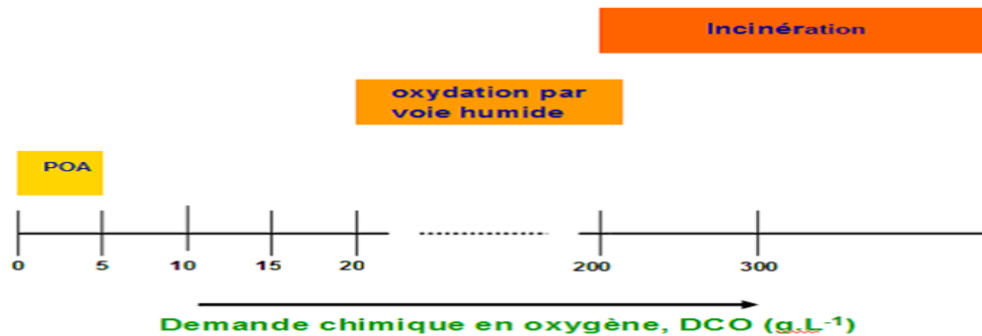


Figure I.4 : Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène (DCO).

la méthode de traitement des eaux usées est en rapport à la valeur de la demande chimique en oxygène (DCO):

–Si la valeur de ($\text{DCO} < 5 \text{ g/l}$) on utilisera le procédé d'oxydation avancée.

–Si la valeur de ($\text{DCO} > 5 \text{ g/l}$) on utilisera la méthode de l'incinération.

⇒ Dans ce cas (figure I.4) la valeur de ($< 5 \text{ g/l}$) c'est -à-dire utilisera le procédé d'oxydation avancée.

III. Radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$) :

Le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de $2,81 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène [17].

Tableau I.3 : Potentiels standards d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisables en milieux aqueux [19].

Nature de l'oxydant	Réaction	Potentiel standard d'oxydoréduction E_0 (V/ESH)
Fluor	$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-$	2.87
Radical hydroxyle	$\bullet OH + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O + O_2$	2.80
Ozone	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O + O_2$	2.07
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1.76
Ion permanganate	$MnO_4^- + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
Dioxyde de chlore	$ClO_2 + e^- \longrightarrow Cl^- + O_2$	1.50
Chlore	$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1.36
Oxygène	$O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$	1.26

Les principales caractéristiques du radical hydroxyle sont illustrées dans la figure ci-dessous :



Figure I.5: Caractéristiques du radical OH•

IV. Classification des procédés d'oxydation avancée :

Le nombre important de procédés d'oxydation avancée vient du fait qu'il existe beaucoup de méthodes pour créer des radicaux hydroxyles. Généralement, ces procédés peuvent être classés comme suit [15]:

Tableau I.4 : Classification des procédés d'oxydation avancée

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Photo-Fenton (photo-catalyse homogène)
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	Photo-catalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sono-chimie

V. Photo catalyse hétérogène:

La photocatalyse est une Technique d'Oxydation Avancée (TOA) qui permet la minéralisation de polluants organiques en CO_2 , H_2O et acides minéraux correspondants, contrairement aux techniques traditionnelles comme l'utilisation du charbon actif qui ne permettent que le changement du polluant d'une phase à une autre [10]. Elle est définie comme étant une accélération de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'un semi-conducteur appelé photo-catalyseur [11-13]. Elle consiste à l'irradier avec des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite.

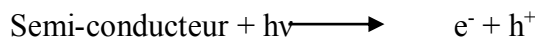
1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La réaction photo catalytique peut être décomposée en cinq étapes [16]

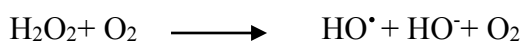
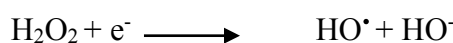
- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activée par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.

- Adsorption du réactif à la surface du photo-catalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.

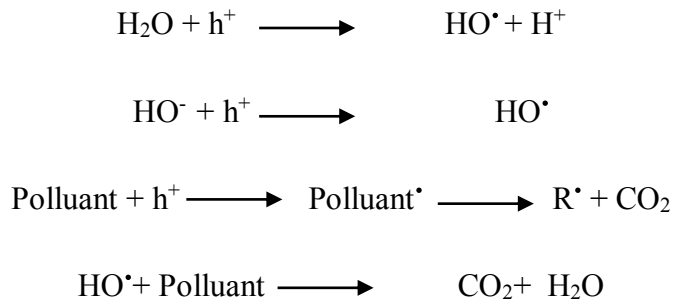
- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^- / h^+) [20-21] :



Les paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes et le peroxyde d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes [22-25] :



Les trous positifs réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants OH^\bullet qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à la minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes [20] :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 .
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide [20].

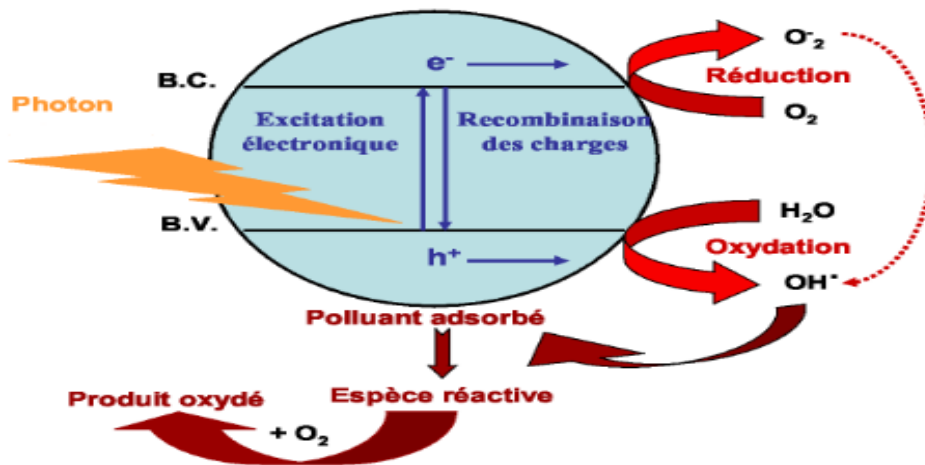


Figure I.6 : Principe général de photocatalyse hétérogène [30].

2. Les matériaux semi conducteurs :

En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi conducteur. A la différence d'un semi conducteur métallique qui possède un continuum d'état électronique. Un semi conducteur se

caractérisé par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou « bande gap »). La bande interdite de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, Bv) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental Bc) [26]

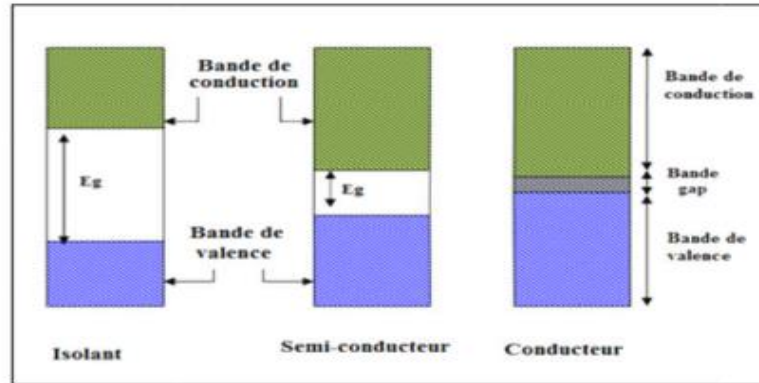


Figure I.7 : Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi conducteur et d'un isolant [27]

3. Choix du photo-catalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteur utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau I.5 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés: [28]

Tableau I.5 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseur [29].

Photo-catalyseur	Energie de la bande gap (eV)	Photo-catalyseur	Energie de la bande gap (eV)
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO ₂ (Rutile)	3.0	TiO ₂ (Anatase)	3.2
WO ₃	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	2.2	α -Fe ₂ O ₃	3.1

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photo catalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO₂ s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photo catalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO₂ n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement.

Partie C : Synthèse verte des photo-catalyseurs :

I. Introduction :

Depuis que le mot «vert» a commencé à être placé face à la «chimie», beaucoup de gens ont argumenté sur ce que la «bonne» définition de la «chimie verte». Les avantages des synthèses vertes par rapport aux méthodes classiques (chimiques ou physiques) sont: respectueux de l'environnement, rentable et facilement extensible pour les synthèses à grande échelle de nanoparticules, par ailleurs, il n'est pas nécessaire d'utiliser des produits chimiques à haute température, pression, énergie et toxiques De nombreuses publications ont été publiées jusqu'à ce jour sur les synthèses biologiques de nanoparticules utilisant des micro-organismes, notamment des bactéries, des champignons et des plantes; en raison de leurs propriétés anti-oxydantes ou réductrices généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs nanoparticules respectives [31].

II. La synthèse verte :

Récemment, les approches de synthèse biologiques des NPs ont été de plus en plus prises en considération. Ces méthodes représentent une technologie verte visant à minimiser les impacts environnementaux négatifs. La synthèse des NPs à l'aide d'un produit chimique nécessite trois principaux réactifs: un sel métallique, un agent réducteur, et un stabilisant ou un agent complexant [32]. Une façon possible de développer un processus «vert» est d'adapter à des approches de synthèse douces impliquant l'utilisation des agents complexant non toxiques, des agents réducteurs moins dangereux et la sélection de solvants respectueux de l'environnement. En fait, les voies de biosynthèse fournissent des nanostructures avec des tailles et des morphologies mieux définies que certaines des techniques de synthèse physico-chimiques.

III. Nanoparticules et nanotechnologie :

1. Nanoparticules :

Les nanosciences et les nanotechnologies montrent l'un des essors les plus attirants des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui désigne très petit en grec, Les nanoparticules relèvent de la nanotechnologie. L'intérêt progressif porté à ces systèmes résulte des propriétés

physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

2. Méthode de synthèse de nanoparticule

La synthèse de nanoparticules par les techniques chimiques classiques a besoin souvent de l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le méthanol, le toluène et le chloroforme comme solvant volatils. L'utilisation de ces composés toxiques nous permet de produire de nanoparticules de haute pureté. Par conséquent, la dissipation et la recherche de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces substances est devenue d'une importance primordiale.

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges) pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin.

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques.

Les techniques d'obtention de nanoparticules à l'aide de réactifs naturels tels que vitamines, sucres, extraits des végétaux, polymères biodégradables et micro-organismes comme réducteurs pourraient être envisagés attractifs pour les nanotechnologies.

Le développement conceptuel de méthodologies pour la biosynthèse écologique des nanoparticules est présenté sur la Figure 8. Par conséquent, de nombreuses études au cours de la

dernière décennie ont rapporté l'utilisation de l'eau comme solvant avec des composants bioactifs, des plantes comme agents complexant et stabilisateur dans la synthèse des nanoparticules [33].

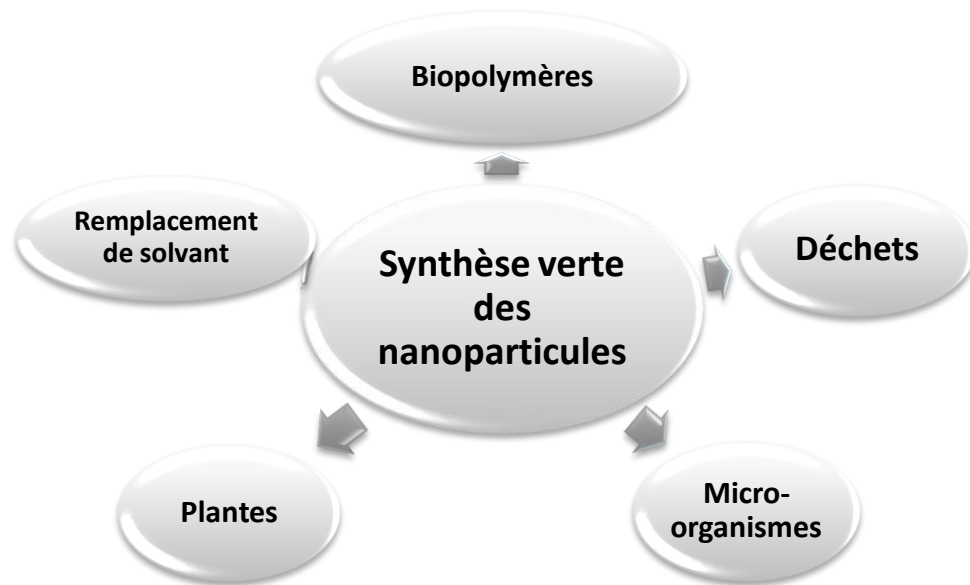


Figure I.8: Illustration de voies plus vertes pour la synthèse des nanoparticules

Les méthodes de synthèses des nanoparticules sont :

- Synthèse par Sol-Gel
- Synthèse par processus hydrothermal
- Synthèse par chimie verte

3. Synthèse vertes des nanoparticules d'argents :

La synthèse de nanoparticules d'argent présente un grand intérêt pour la communauté scientifique en raison de leur large éventail d'applications. Ces nanoparticules d'argent sont utilisées avec succès dans le diagnostic et le traitement du cancer [34].

Généralement, les nanoparticules sont préparées par une variété de produits chimiques et des méthodes physiques assez coûteuses et potentiellement dangereuses pour l'environnement qui impliquent l'utilisation des produits chimiques dangereux qui sont responsables de divers risques biologiques. Le développement de procédés expérimentaux d'inspiration biologique pour la synthèse de nanoparticules évolue vers une branche importante de la nanotechnologie. Il y a

généralement deux approches impliquées dans les synthèses des nanoparticules de l'argent soit de l'approche «de haut en bas», soit d'une approche «de bas en haut» [35].

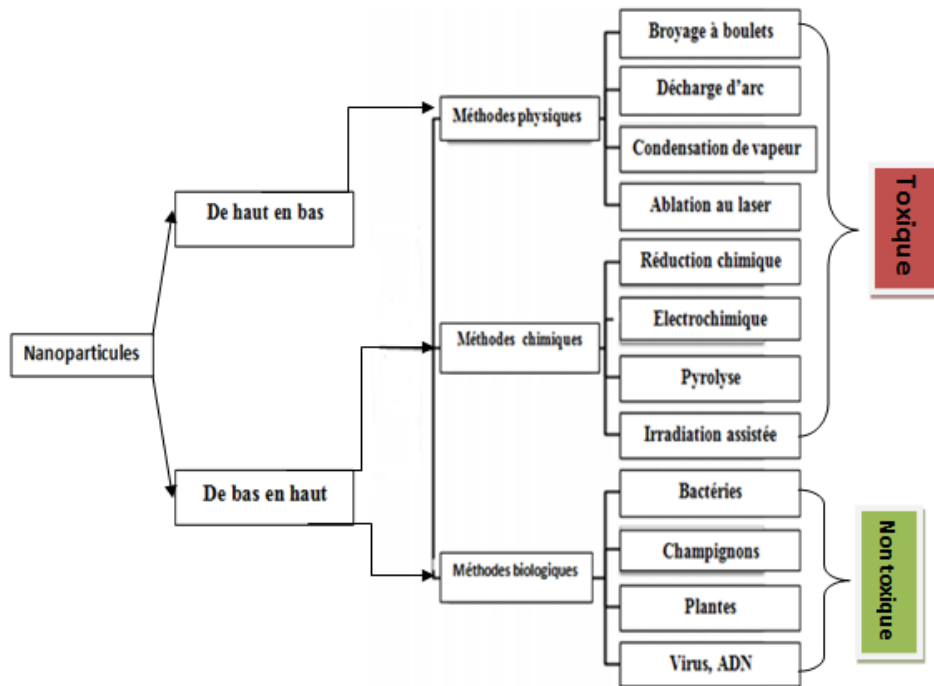


Figure I.9: Différentes approches de synthèse de nanoparticules d'argent.

- **Synthèse d'Ag-NPs par les plantes**

Les méthodes de synthèse Ag-NPs basées sur les plantes et leurs extraits sont des méthodes simples et ne comportent qu'une seule étape, De plus, elles ont un potentiel de bio-réduction plus élevé que les filtrats de culture microbienne. De nombreux auteurs ont rapporté la synthèse d'Ag-NPs par les plantes et leurs différentes applications.

Les Ag-NPs peuvent être produits en utilisant la plante entière ou son extrait, cependant, la disponibilité de l'agent réducteur est plus concentrée dans l'extrait que dans toute la plante. Ainsi, la plupart des études ont été focalisées sur l'utilisation d'extraits de plantes. Les méthodes de synthèse de NP basées sur les plantes impliquent le mélange d'un extrait de plante avec une solution aqueuse de sel métallique. Ce processus se produit à température ambiante et prend de quelques minutes à quelques heures à compléter [36]

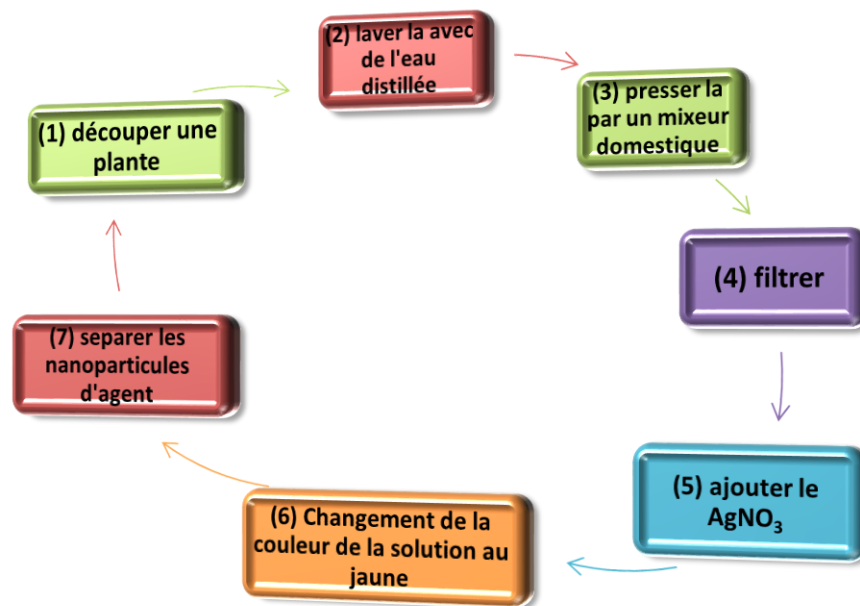


Figure I.10 : Protocole de synthèse de nanoparticules d'argent à l'aide d'extrait d'une plante [37].

4. Synthèse verte des nanoparticules de ZnO :

Les caractéristiques fortement sensibles à la structure, la taille, le rapport d'aspect, l'orientation de la taille et la densité cristalline sont représentées dans ZnO qui possède des propriétés telles que la bande interdite, l'énergie de liaison à l'exciton, les propriétés optiques et électriques [38]. Large gamme de propriétés du zinc les applications des nanoparticules, y compris les dispositifs émettant de la lumière, les cellules solaires, les lasers, les transducteurs piézoélectriques, les capteurs chimiques, les photocatalyseurs et l'électronique transparente, sont à la pointe des nanotechnologies [39].

ZnO-NPs a beaucoup intérêt pour la communauté scientifique en raison de son excellente propriété pour son utilisation dans différents domaines tels que les antimicrobiens, les catalyseurs et les propriétés optiques [40]. Les ZnO-NPs sont synthétisés par différentes techniques telles que l'ablation laser, l'hydrothermie, dépôts électrochimiques, méthode sol – gel, décomposition thermique et méthode de combustion, ultrasons, méthode de combustion assistée par micro-ondes

[40]. Récemment, les ZnO-NPs sont également synthétisés par une méthode biologique utilisant des agents biologiques comme agents réducteurs [41].

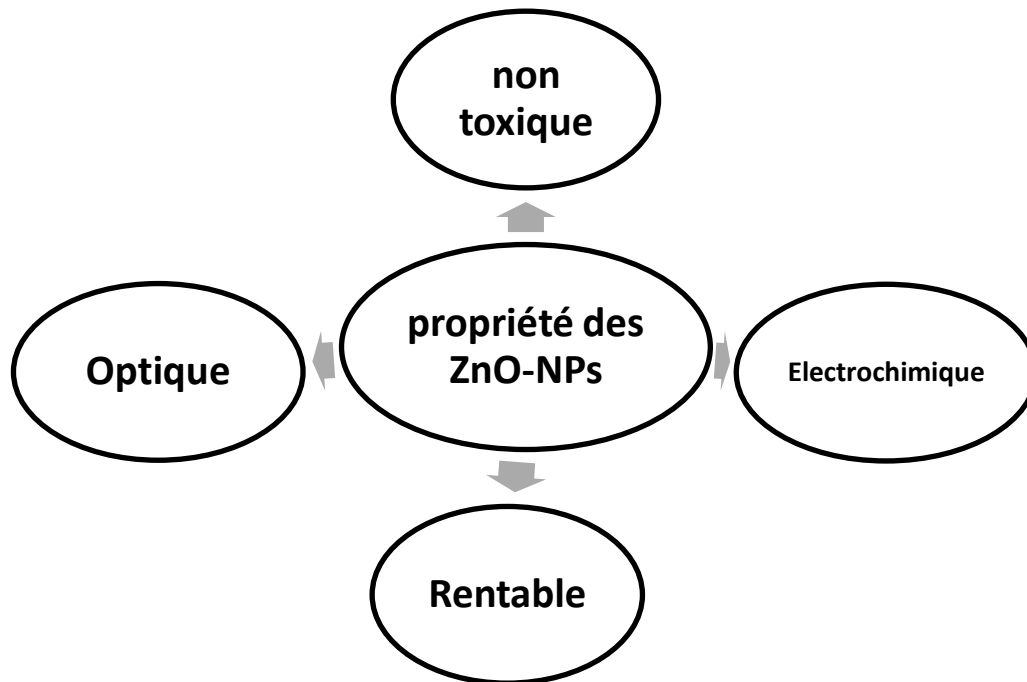


Figure I.11 : Les propriétés des ZnO NPS

- **Synthèse de ZnO NPs par les pelures de fruits :**

Une large gamme de nanoparticules d'oxyde de métal a été synthétisée en utilisant des extraits de fleurs, de pelures, de fruits et de graines. En particulier avec les nanoparticules de ZnO [42].

Parallèlement aux fruits, les écorces de fruits ont également été explorées pour la synthèse des nanoparticules de ZnO. Brajesh et al. [42] ont étudié la conversion efficace du sulfate de zinc en nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait d'écorce de pamplemousse (*Citrus paradisi*). Les particules de ZnO nano-synthétisées et bio-synthétisées se sont avérées avoir des tailles de particules allant de 12 à 72 nm, avec une activité antioxydante importante. Ils ont également suggéré que les composés biochimiques tels que les flavonoïdes, les limonoïdes, les caroténoïdes et les furocoumarines présents

dans l'extrait de pelure de pamplemousse jouent un rôle clé dans les agents réducteurs et stabilisants de la synthèse des nanoparticules de ZnO [43].

En outre, Karnan et Selvakumar [44] ont également signalé la synthèse de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de pelure de *Nephelium lappa-ceum* L. 83,99% de décoloration à 120 min. Kaviya et Prasad ont étudié l'utilisation d'extrait aqueux de pelure de pome-granate pour la synthèse de nanostructures en ZnO [45]. Dans ce processus, ils ont synthétisé des nanoparticules de ZnO à travers 15 min d'irradiation à la lumière du soleil du mélange réactionnel (solution d'acétate de Zn et extrait de pelure de po-méganate). Les ZnO nanoparticules synthétisés ont montré une excellente activité photocatalytique dans la dégradation du bleu de méthylène sous la lumière directe du soleil [46].

CHAPITRE II
Partie expérimentale

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et environnement (LCIE), université de Tlemcen. Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux effectués ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

I. Produits chimiques utilisés :

1. Les réactifs :

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau II.1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et pour le rinçage de la verrerie admet un pH de 6,0

Tableau II.1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit	Formule brute	Fournisseur
Sulfate de Fer (II)	$\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Vanadate d'ammonium	NH_4VO_3	Sigma Aldrich
Méthanol	CH_3OH	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	Fluka
Acide chlorhydrique	HCl	Fluka
Cristal violet	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$	Sigma Aldrich

2. Polluant étudié : (cristal violet) :

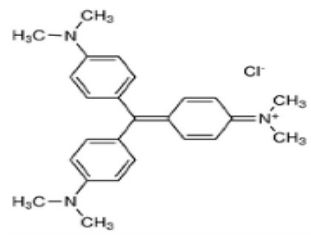

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant violet de gentiane, également connu sous le nom de violet de cristal (CV), appartenant à la famille des colorants cationiques triphénylméthanes, très utilisé dans l'industrie textile, du papier, du cuir, des cosmétiques, pharmaceutique et de l'alimentation [47].

a. Toxicité du cristal violet :

Le cristal violet est connu pour être cancérigène, mutagène mais encore largement utilisé dans les opérations textiles commerciales, la coloration biologique et comme agent dermatologique. Le colorant peut être absorbé en quantités nocives par la peau et provoquer une irritation cutanée et une inflammation de la paroi d'une tube digestif. L'exposition au colorant peut induire une irritation oculaire modérée et une sensibilisation douloureuse à la lumière. Dans les cas extrêmes, cela peut entraîner des complications respiratoires, une insuffisance rénale et une cécité permanente [48].

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de CV

Propriété	
Dénomination	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Couleur	Brillant violet
Etat poudreux	Etat poudreux
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Numéro de CAS	548-62-9
Masse molaire (mg/l)	407,79
Solubilité dans l'eau (g/l) à 25°C	4
Point de fusion (°C)	215 °C
Pka	5.31 et 8.64
λ max (nm)	560

<p>Structure</p>	
<p>Pictogramme (s) de danger</p>	

3. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte :

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs de vanadate de fer à l'aide d'un extrait des feuilles. Il s'agit d'une infusion des feuilles d'olivier bien refroidi et filtré, nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs.

a. Pourquoi les feuilles d'olivier ? :

Les feuilles d'olivier contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques [49]:

- Les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
- Les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
- Les tocophérols, avec une place de choix pour l'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E.
- De ce fait, les feuilles d'olivier sont extrêmement riches en polyphénols.

b. Protocole d'extraction de feuilles d'oliviers :

Une poignée de feuilles d'olivier fraîches a été collecté dans la forêt à Sidi Bel Abbes, elles ont été nettoyé puis séché complètement, une infusion de ces feuilles d'olivier a été préparé par ajout de 5 g de feuilles bien séchées à un 250 ml de solution eau/méthanol, l'infusion a été refroidi puis filtrée sur papier filtre afin d'enlever les particules de feuille.

Le filtrat est utilisé comme agent complexant



Figure II.1 : image photographique des principales étapes de l'extraction de feuilles d'oliviers.

c. Synthèse de photocatalyseur: les NPs FeVO_4 :

Les précurseurs utilisés dans la synthèse du matériau sont : Vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) et le Sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dissous dans l'eau, avec l'agent de complexation dans ce cas est l'extrait des feuilles d'oliviers.

- Dans un bécher, on prend 23.5 g de $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ (0.058mol) dissous dans 50 ml d'eau distillé, on ajoute 6.7g de $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ (0.057mol). Puis on ajoute 10 ml de l'extrait de feuilles.

- On ajuste le pH est ajusté à 6.5 par une solution basique de NaOH (2M),
- Le mélange est chauffé à 80 °C sous agitation pendant 5 heures, ce qui conduit à la formation d'un gel, on le filtre ensuite sur verre fritté puis lavé par l'eau distillée.
- Le gel formé est séché dans l'étuve pendant 24h à une température de 100°C, ensuite le sol est calciné sous une température de 650°C.

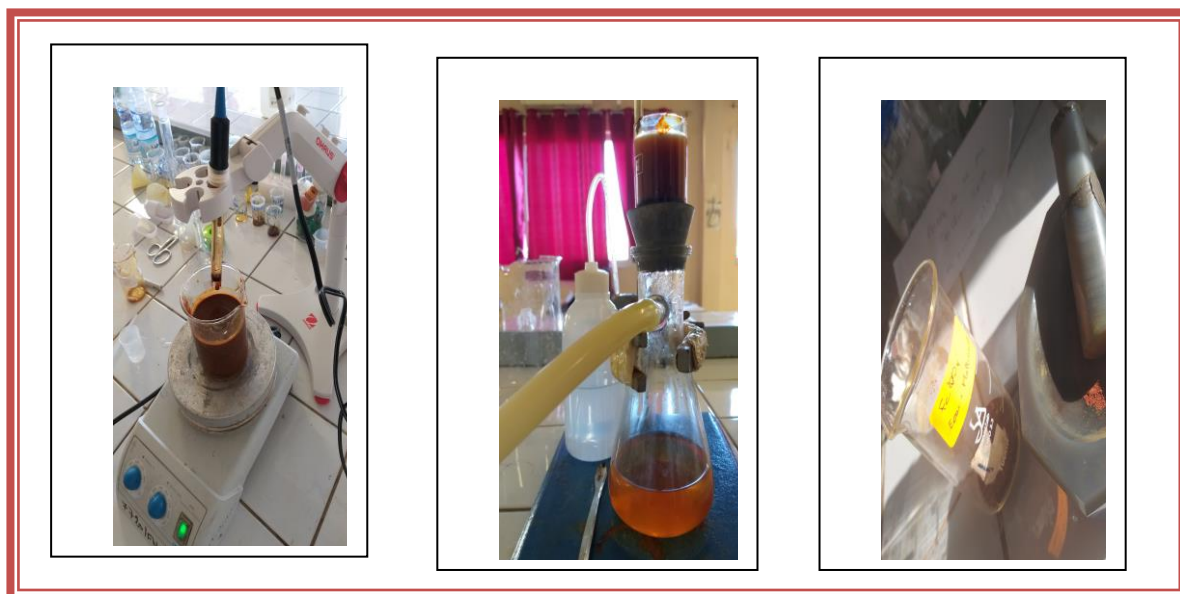


Figure II.2 : le protocole de synthèse des NPs d' FeVO_4 par extrait de feuilles d'oliviers.

II. Dispositif et protocole expérimental :

1. Montage utilisé pour les procédés photolytiques et photocatalytiques

a. Réacteur photochimique :

Toutes les expériences de la photodégradation du CV ont été effectuées dans un réacteur représenté sur la figure II-3 en verre borosilicaté à double parois afin de maintenir la température constante, ce réacteur a été fabriqué par SOMIVER traitant à un volume 500 mL.

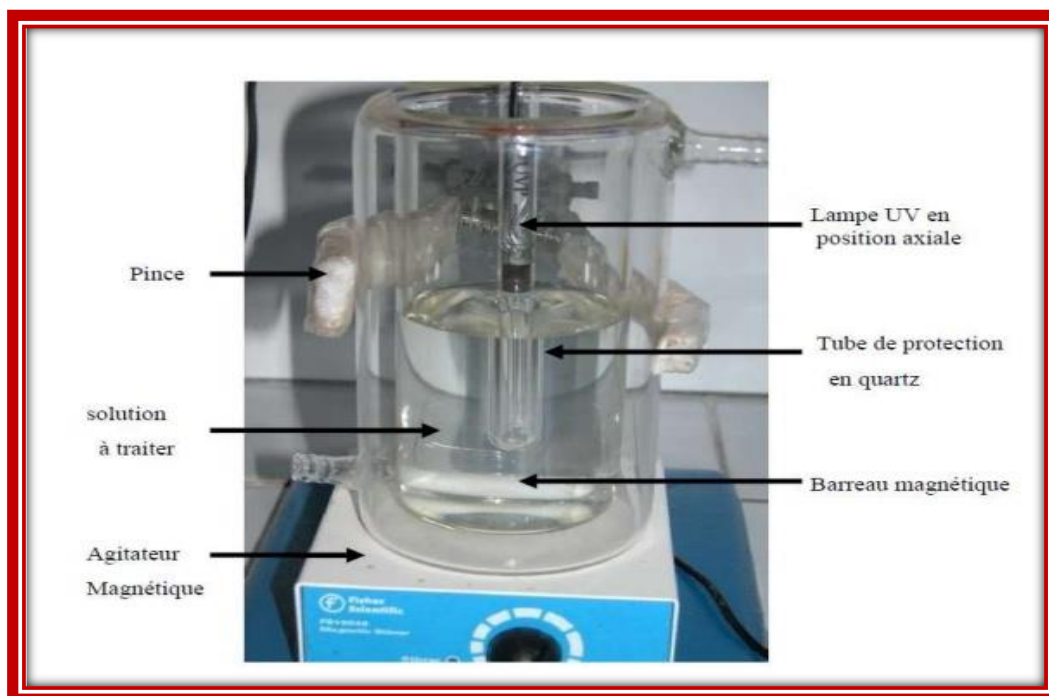


Figure II.3: Réacteur utilisé dans les dégradations photochimique

b. La lampe :

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par deux lampes UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type1115 (25W, 18mA). Les longueurs principales d'émission sont situées à 254 et 365 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde Figure II-4.

Le réacteur a été couvert d'un film d'aluminium ainsi le manipulateur sera protégé tout au long de l'analyse du rayonnement UV provenant de la lampe aussi pour avoir un maximum de rayonnement dans la solution, le port de lunettes anti-UV est obligatoire. Le système est maintenu sous agitation magnétique modérée durant tout le procédé catalytique afin d'assurer son homogénéité. Les échantillons ont été périodiquement prélevés pour analyser



Figure II.4 : Lampes UVP crayon provient de chez Pen-Ray LAMPS GROUP de 254nm et 365 nm

2. Techniques d'analyses :

a. spectrophotométrie UV/Visible :

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre OPTIZEN POP UV à faisceau unique avec une précision $< A \pm 0.5\text{nm}$ et comme source de lumière le tungstène-halogène ainsi qu'une lampe de deutérium figure II-5.



Figure II.5: Un spectrophotomètre UV-Visible –Optizen

b. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Afin de déterminer la composition de notre photocatalyseur, une analyse infrarouge est indispensable, cette analyse nous permet de déterminer les groupements fonctionnels constituant la molécule.

+ Principe :

Cette technique consiste à irradier un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraînant une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident



Figure II.6: Spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer

c. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse de diffraction des rayons x est une technique permettant d'étudier principalement le caractère cristallin d'un matériau, donnant aussi des informations sur les structures, les phases, la présence d'impuretés, la composition chimique, les orientations, la taille des grains, ainsi des informations sur le groupe d'espace, la dimension de la maille. C'est une analyse qualitative et quantitative

+ Principe :

Cette technique consiste à la diffraction des rayons x émis sur la surface d'un échantillon et la collecte d'un signal à partir des interférences des ondes diffusées par les plans atomiques pour nous informer sur la qualité et structure cristalline du matériau, L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg[50].

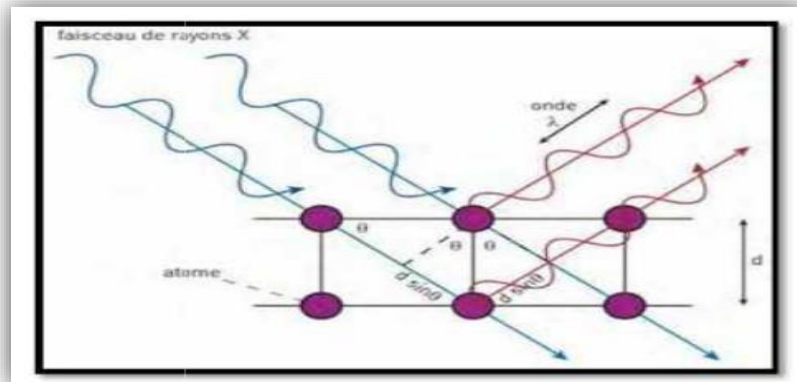


Figure II.7: Schéma illustrant la loi de Bragg

L'appareil utilisé (Rigaku Miniflex 600) comporte un générateur à haute tension, il fonctionne à 600W. Le logiciel d'analyse est le Miniflex Guidance et le logiciel de traitement est le PDXL2 figure II.8.



Figure II.8: Appareil DRX -Rigaku Miniflex 600-

3. Matériels utilisés :

a. pH mètre :

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre de marque ADWA AD1030 muni d'une électrode combinée. L'étalonnage de l'appareil a été effectué grâce à des solutions tampons commerciaux de KCl.

Les solutions utilisées pour ajuster le pH sont :

- ❖ Une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M).
- ❖ Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (3M).

b. La centrifugeuse :

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour assurer la séparation de la solution hétérogène, la solution de black five et photocatalyseurs avant de faire les analyses au spectrophotomètre UV/Vis.



Figure II.9: Centrifugeuse SIGMA 1-6 P

CHAPITRE II
Résultats et discussion

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et l'illustration des résultats obtenus au cours de ce travail. Nous avons opté pour une dégradation photocatalytique du cristal violet

I. 1. Spectre UV-Visible du cristal violet et sa courbe d'étalonnage :

Le spectre UV/Visible de cristal violet à pH naturel (5,8) et en milieu dilué (10 mg. L^{-1}), montre qu'il est constitué de 3 bandes où la plus intense est située à 590 nm avec un coefficient d'extinction $\epsilon = 1,01270 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A 254 nm, le coefficient d'absorption molaire ϵ est de l'ordre de $1,28 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Figure III.1)

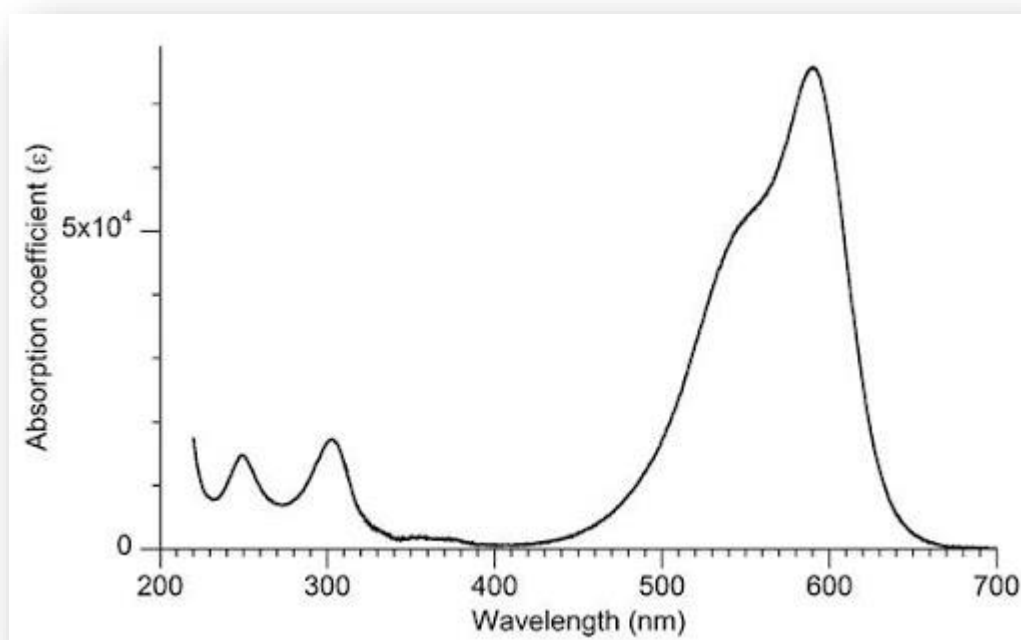


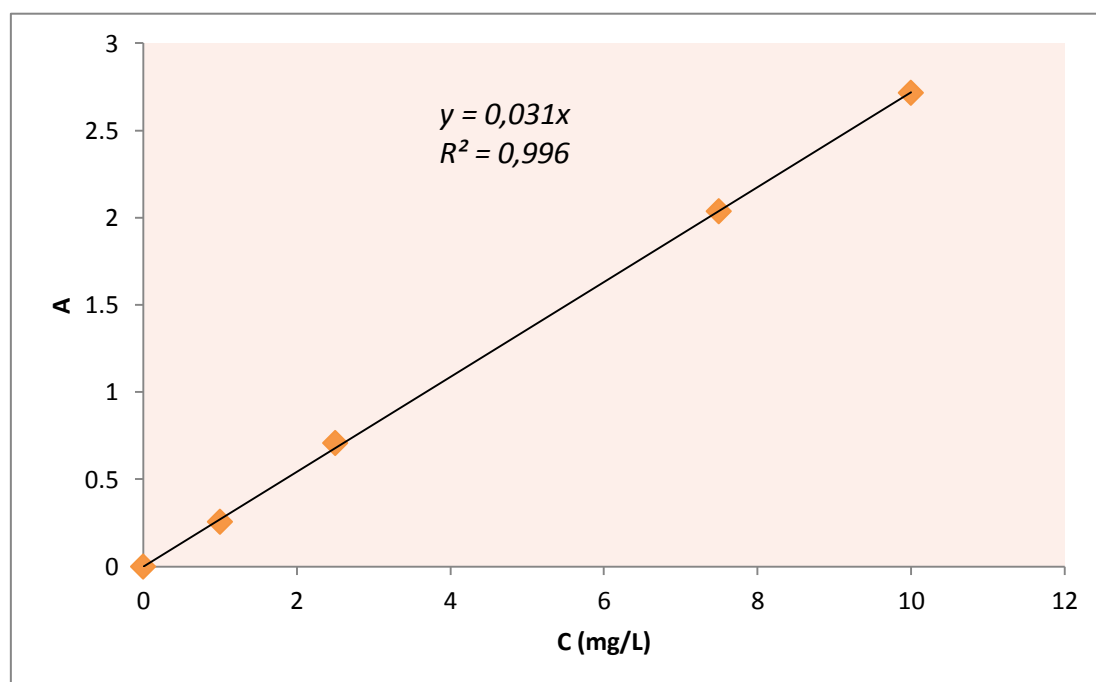
Figure III.1: Spectre UV-Visible de CV

I. 2. La courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, le cristal violet absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du cristal violet à des concentrations connues (1; 2.5; 5; 7.5 et 10 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés sur le tableau III.1 et la figure III.2.

Tableau III.1: Absorbances des solutions du cristal violet en fonction de leurs concentrations

[CV] mg/L	Absorbance
1	0.257
2.5	0.708
5	1.574
7.5	2.037
10	2.717

**Figure III.2:** Courbe d'étalonnage du colorant cristal violet.

L'obtention d'une droite de type $A = a \cdot C$, qui passe par l'origine. Ceci nous confirme que la loi de BEER-LAMBERT a bien été vérifiée pour les différentes concentrations du réactif étudié. Dans ce cas on peut relier la concentration à l'absorbance par la relation suivante:

$$\text{À } t=0, \quad A_0 = \epsilon l C_0 \quad (1)$$

$$\text{À un temps } t : \quad A = \epsilon l C \quad (2)$$

On faisant le rapport (1)/ (2) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0$$

C/C_0 : indique le taux de dégradation du CV

II. Caractérisation du photocatalyseur synthétisé FeVO_4

1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX) :

La structure cristalline de la poudre synthétisée a été caractérisée par diffraction des rayons X, les diffractogrammes présentées dans la figure III-3 ont montré qu'avant la calcination et à température ambiante l'intensité des pics est faible ce qui indique la nature amorphe de l'échantillon [51]. En outre on a observé qu'après la calcination de 650°C il y a la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que le matériau est relativement bien cristallisé [52]. L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS (International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A, U.S.A. (1994). Tous les pics de diffraction du spectre de l'échantillon sont de phase triclinique [53], avec le groupe d'espace P-1 et les paramètres de maille correspondent bien avec la carte **JCPDS 71-1592**.

a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	A	β	γ	volume de maille Å ³
6.674	8.006	9.192	96.95	106.57	101.59	453.29

Tous les pics de diffraction du spectre de l'échantillon sont de phase anorthique FeVO₄ pur

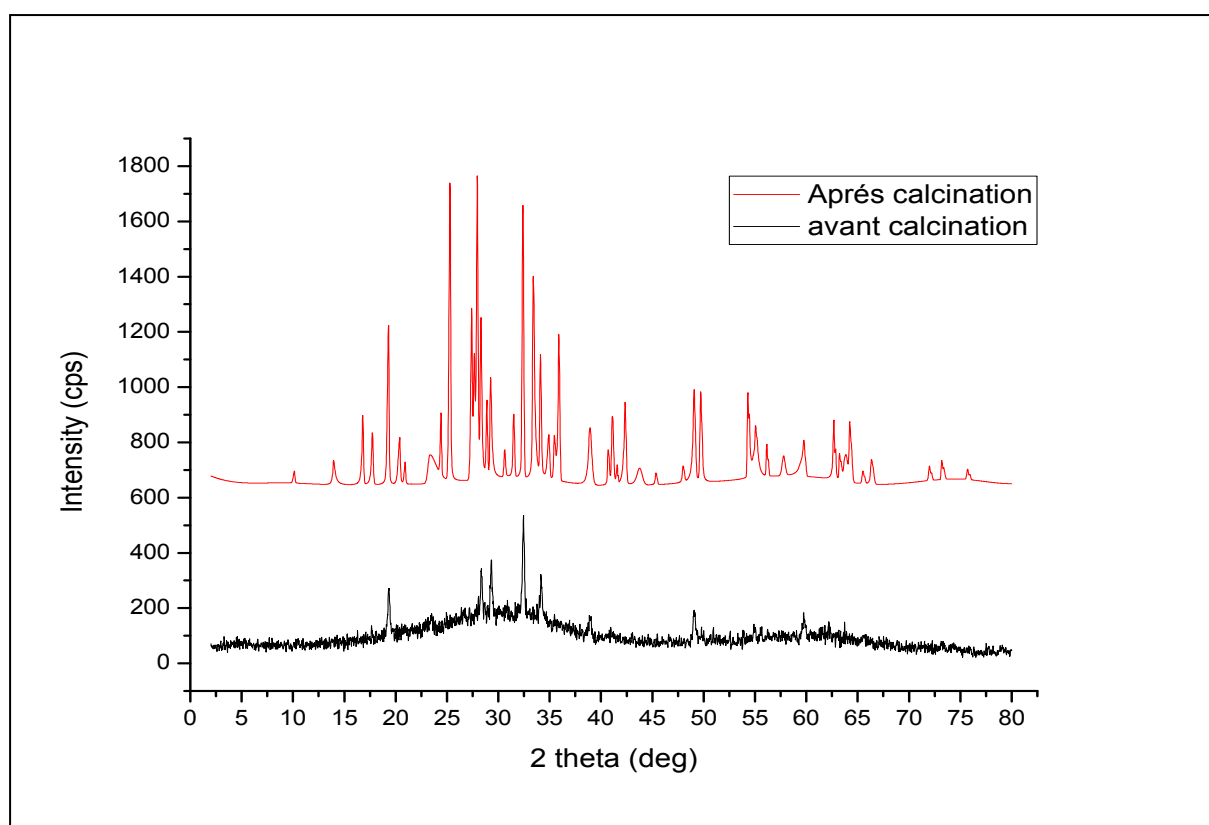


Figure III.3: Chromatogramme DRX du FeVO₄

2. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

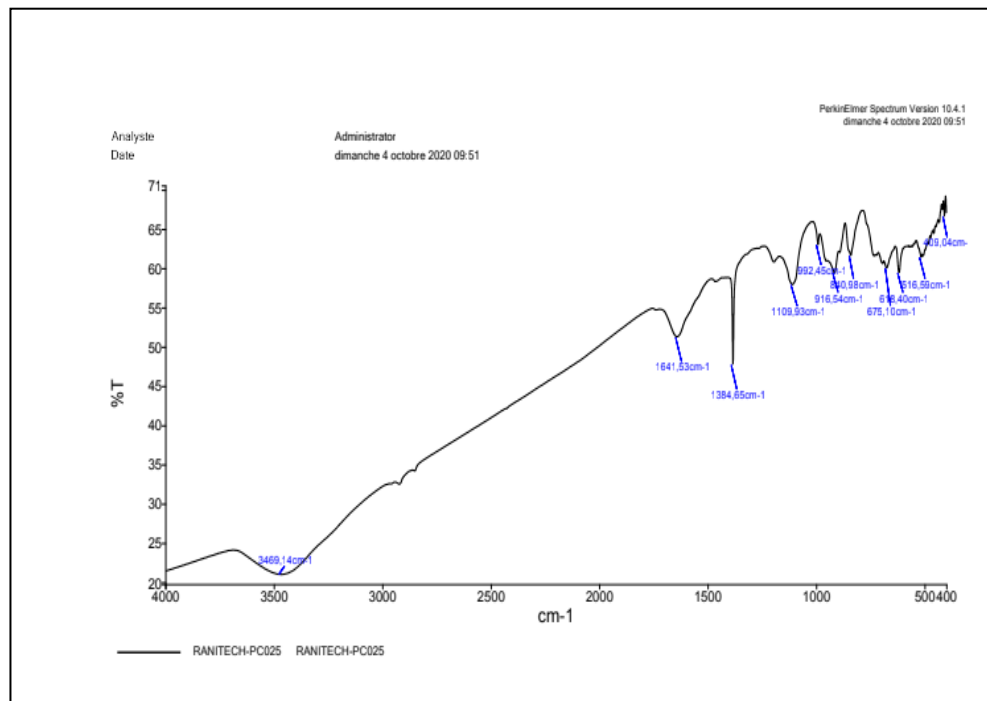


Figure III.4 : Spectres Infrarouge de matériau FeVO4

La structure du FeVO₄ a été caractérisée par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) afin de vérifier les différentes liaisons

Le spectre présenté sur la figure III.4 a montré

- Une bande d'absorption large à 3469.14 cm⁻¹ correspondante aux vibrations d'élongation des molécules de H₂O.
- Une bande d'absorption à 1614.1 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des groupes -OH liées aux molécules d'eau intercouche [54]
- Les bandes d'absorption à 1109.963, 916.54 et 840 cm⁻¹ résultent respectivement des vibrations des liaisons de V-O et V-O-Fe [54-55].
- Les bandes d'absorption à 675 à 540 cm⁻¹ sont attribuée aux vibrations de V-O...Fe et V...O...Fe [55].

- On retrouve une bande faible à 516 cm^{-1} provient d'élongation du groupement V-O-V [55].

I. Dégradation photolytique de cristal violet (CV)

1. Photolyse du CV sous les radiations UV à 254 nm :

La photolyse du colorant organique cristal violet comme polluant modèle dans cette étude utilisant une lampe émet des radiations de 254 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale du colorant égale à 10 mg. L^{-1}

Le pH de la solution mesuré initialement est le pH du milieu sans ajustement qui est égale à 5,8. La figure III.5 montre que le colorant est photolysable à 254 nm. Au bout de 180 min de traitement, le pourcentage de dégradation atteint 85,2%.

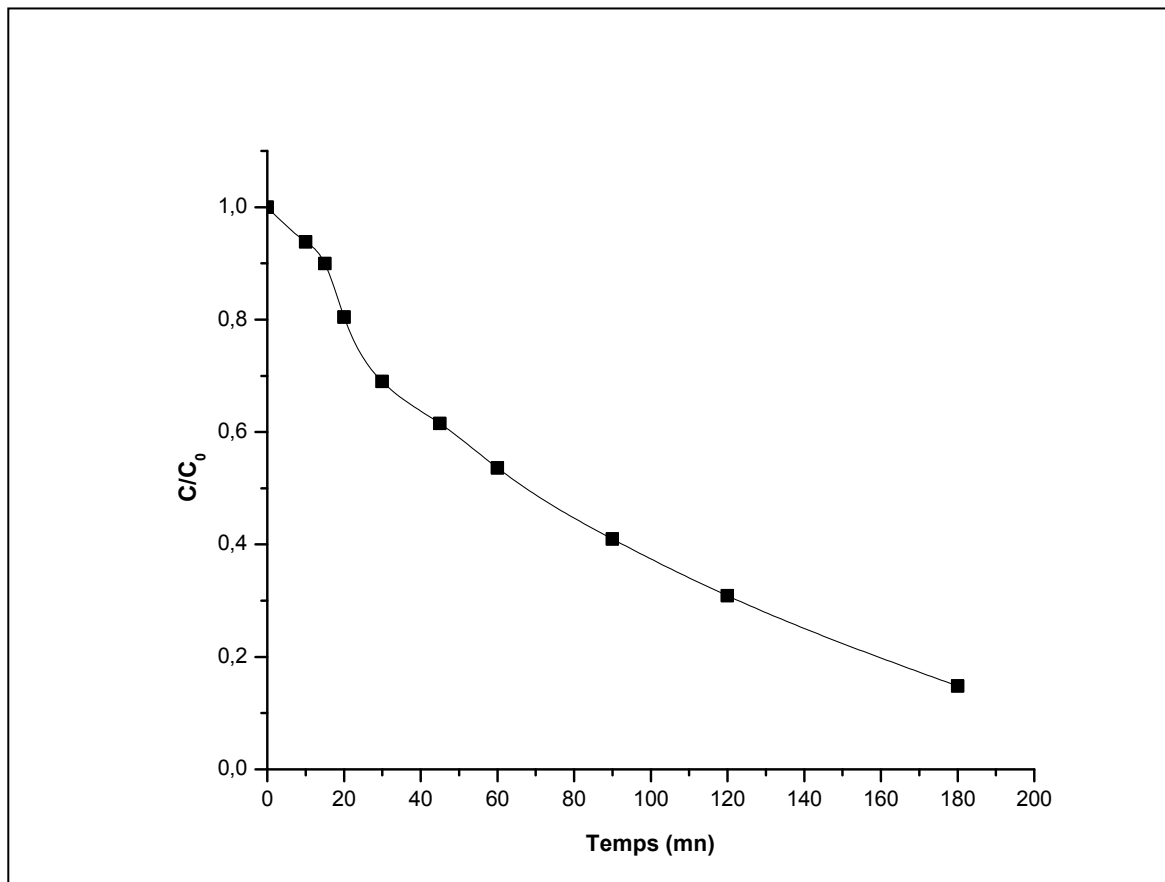


Figure III.5 : dégradation photolytique du cristal violet

(Conditions opératoires : [CV]=10 mg/L, $V_{\text{solution}}=500\text{mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}}=5.8$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

2. Aspect cinétique de la photolyse de CV

La loi de vitesse initiale de photolyse du CV peut s'exprimer de la façon suivante :

$$v = -\frac{d[\text{CV}]}{dt} = k_{app} \cdot [\text{CV}] \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d[\text{CV}]}{[\text{CV}]} = -k_{app} \cdot dt$$

$$\Leftrightarrow \int_{C_0}^C \frac{d[\text{CV}]}{[\text{CV}]} = -k_{app} \cdot \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow \text{Ln}(C) - \text{Ln}(C_0) = -k_{app} t$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} t$$

Avec k_{app} est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ou constante apparente, elle est exprimée en (min^{-1}).

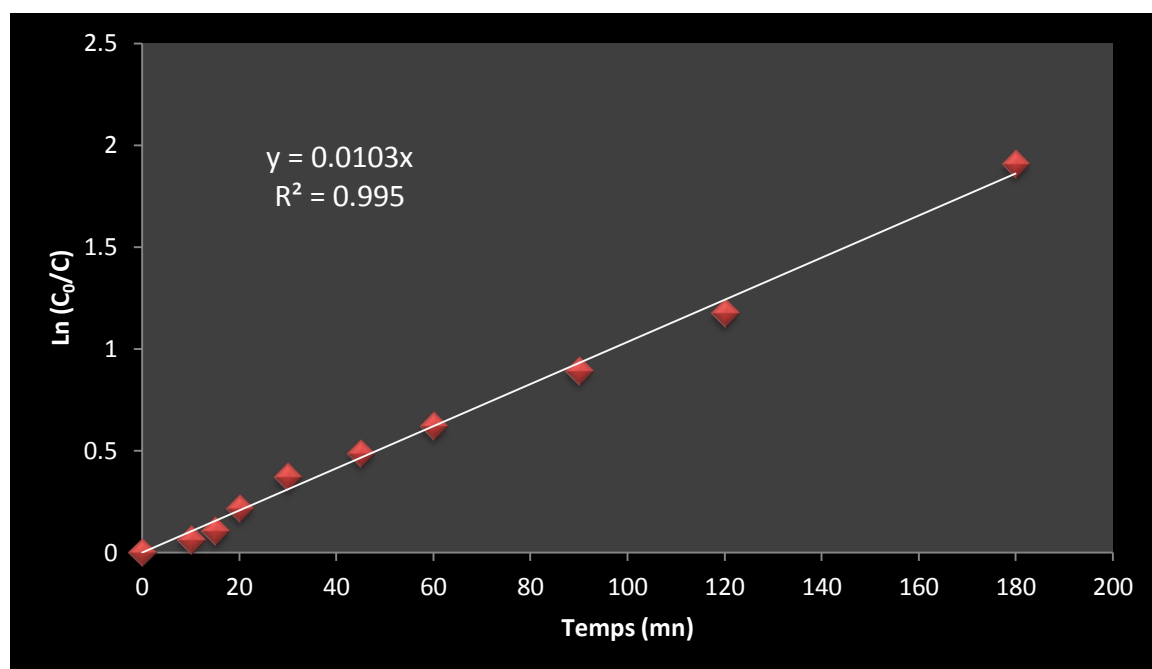


Figure III.6 : Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du CV par photolyse

(Conditions opératoires : $[\text{CV}] = 10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{solution}} = 500 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 5.8$, $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$)

La décroissance de la concentration présente une allure donc la variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (Figure III.6) donne une droite de très bonne linéarité car le coefficient de corrélation est égal à 0,995 avec une constante de vitesse égale à la pente de la droite $k_{app} = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ce qui conduit à dire que la photolyse directe du cristal violet suit une cinétique de pseudo premier ordre.

3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Dans l'objectif de voir l'effet de la longueur d'onde des radiations, nous avons irradié la solution du colorant par deux de type de lampes, la première est une lampe à vapeur de mercure à basse pression d'une puissance de 25 W émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm et la deuxième est une lampe noire émettant principalement à 365 nm avec une intensité de 125 W.

La Figure III.7 et le tableau III.2 montrent une dégradation très faible est observée si nous irradiions la solution du colorant CV par une lampe de longueur d'onde de 365 nm, ceci est expliqué par rapport au flux photonique incident émis par les lampe à 254 nm qui est plus énergétique que celui émis à 365 nm et le coefficient d'absorption molaire ($\epsilon_{254\text{nm}} > \epsilon_{365\text{nm}}$) [56].

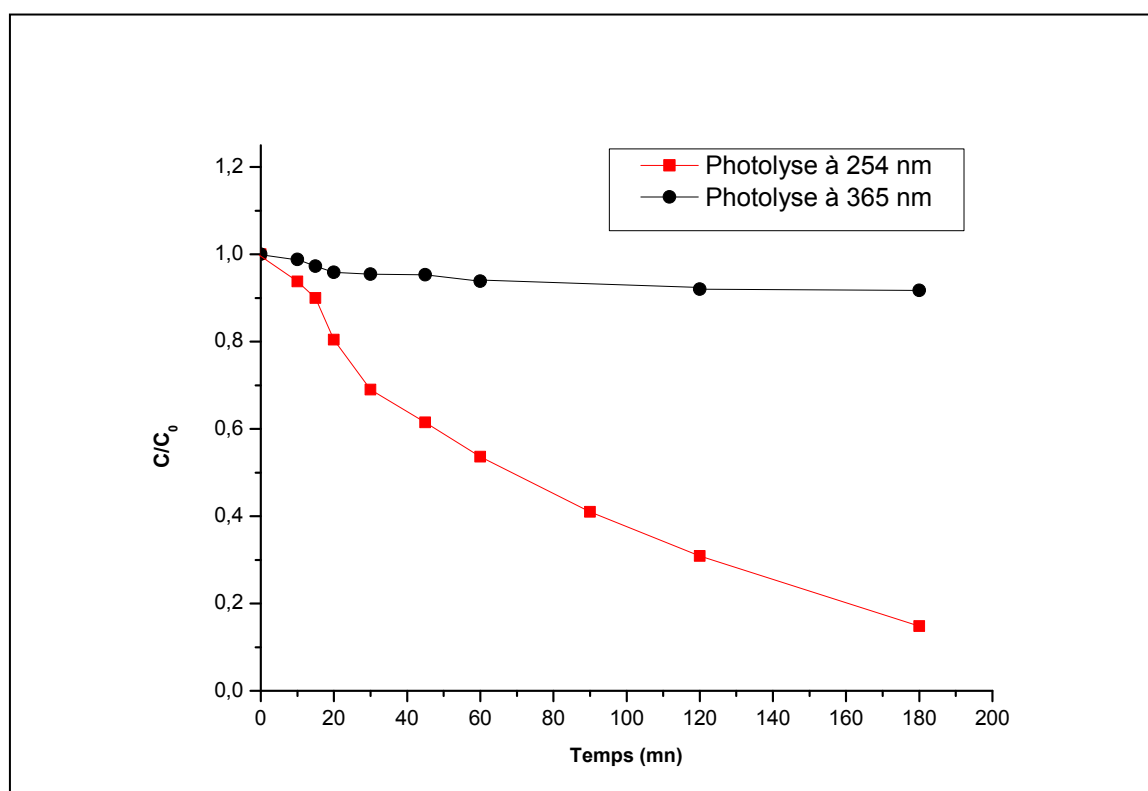


Figure III.7 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du CV par la photolyse directe

(Conditions Opératoires : [CV]=10 mg/L, $V_{\text{solution}}=500\text{mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}}=5.8$)

Tableau III.2 : Rendement de dégradation photo-lytique de CV

Lampe UV (nm)	Photolyse à 254nm	Photolyse à 365 nm
Rendement	85,2%	7 %
%		

4. Dégradation photocatalytique du CV utilisant le matériau synthétisé FeVO_4

1. Influence de l'énergie des radiations :

Pour étudier la photodégradation de CV par l'oxyde mixte synthétisé par la méthode chimie verte et qui sont calcinés à 650°C , on a introduit 500ml du CV avec quelques mg du matériau. Avant de faire les analyses spectrophotométriques on a effectué la centrifugation pour assurer la séparation de la solution hétérogène

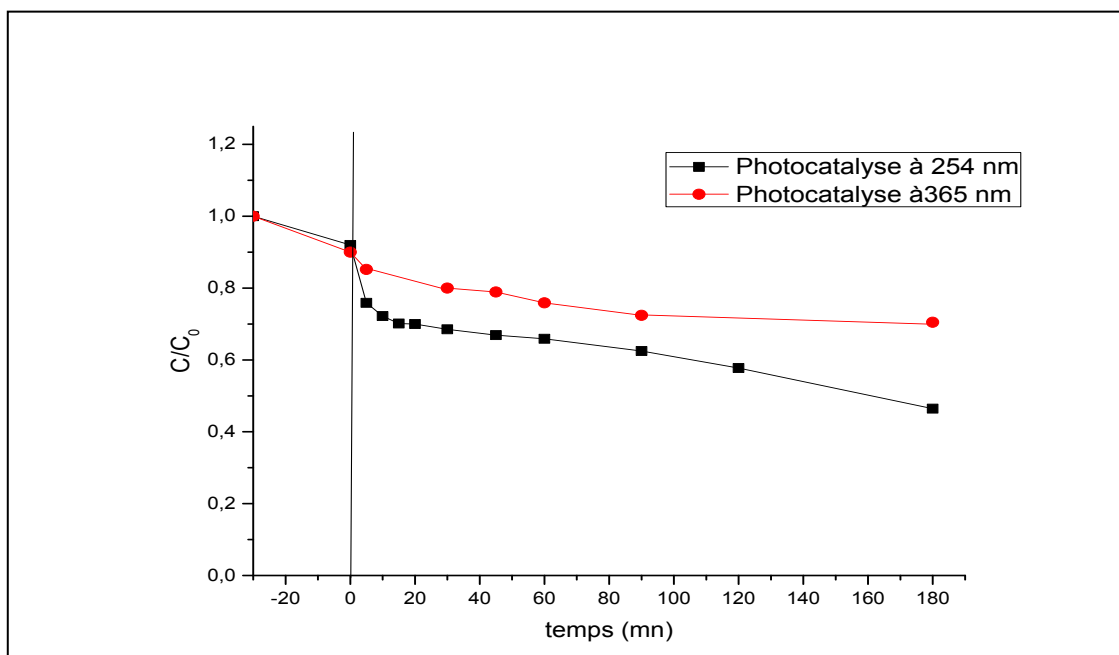


Figure III.8: Influence de la longueur d'onde dans la dégradation photocatalytique du CV par le photocatalyseur

(Conditions Opératoires : $[\text{CV}] = 10 \text{ mg/L}$, $V \text{ solution} = 500 \text{ mL}$, $\text{pH libre} = 5,8$, $[\text{FeVO}_4] = 0,5 \text{ g/L}$)

Tableau III.3 : Rendement de dégradation photocatalytique de CV

Lampe UV (nm)	254	365
Rendement (%)	54	29.5

L'examen de la figure III.8, nous conduisons à dire que la dégradation photocatalytique du colorant est importante sous les radiations de 254 nm avec un rendement de 54%, par contre sous les radiations visibles de 365 nm le rendement obtenu est de 29.5%. Ceci est expliqué par l'énergie puissante des radiations UV_{254nm} par rapport aux radiations visible de 365 nm., et pour mieux expliquer le phénomène , nous devons déterminer l'énergie de gap de notre matériau synthétisé

2. Effet du pH initial :

Le paramètre pH est une variable opérationnelle importante pour le traitement des eaux usées. Ce paramètre détermine les propriétés superficielles des solides et l'état dans lequel se trouve le polluant à dégrader en fonction de son pKa. L'impact du pH sur la dégradation photocatalytique du CV par le matériau synthétisé, a été réalisé à différentes valeurs de pH (pH acide, alcalin et naturel).

Dans les mêmes conditions opératoires définies et pour une concentration initiale du colorant de 10 ppm, l'ajustement du pH a été effectué par l'ajout de NaOH (1M) ou H₂SO₄ (1M). Le procédé photocatalytique du polluant est étudié sous irradiation UV_{254nm} et l'agitation magnétique avec la même concentration de catalyseur [FeVO₄] = 0.5 g.L⁻¹, nous avons effectué une série d'expériences à différents pH 3, 4, 5.8 et 9 les résultats sont rassemblés sur la figure III.9 et le tableau III.4

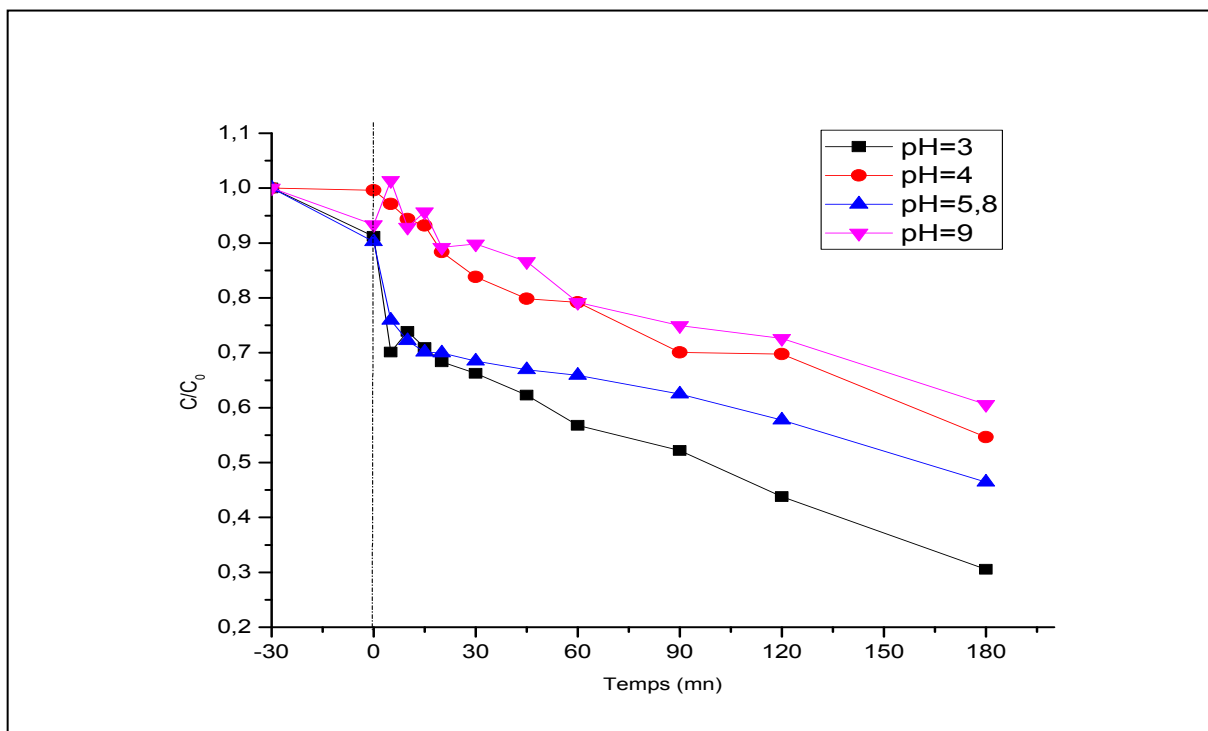


Figure III-9: Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du CV

(Conditions opératoires: [CV]= 10mg/L, V solution =500 ml, [FeVO₄]=0.5 g/L, UV_{254nm})

Tableau III.4: Rendement de dégradation photocatalytique de CV en présence de photocatalyseur [FeVO₄]

pH	3	4	5.8	9
Rendement (%)	69,5	43	55	39

On peut clairement constater que le taux de dégradation photocatalytique du CV est significativement amélioré avec un pH acide (pH=3), et elle diminuait avec l'augmentation du pH. D'après Deng et al [57], ont montré que le point de zéro charge ou pH_{pzc} du matériau FeVO₄ (c'est-à-dire le pH auquel la surface du solide n'est pas chargée) est de 4,2. Ce qui signifie que la surface du photocatalyseur est chargée positivement à un pH inférieur à 4,2 et chargée négativement à un pH supérieur à 4,2.

Généralement, Le pH = 3 est le pH optimum pour toutes les réactions photo-Fenton homogène [58].

Mais la plupart des chercheurs trouvent aussi que le pH optimum = 3, pour le système hétérogène avec des catalyseurs contenant du fer dans leurs structures comme des catalyseurs hétérogènes de Fenton [59]. L'efficacité d'oxydation accrue à pH=3 peut être attribuée au potentiel d'oxydation plus élevé des radicaux hydroxyles, la fraction plus dissoute des espèces de fer, la stabilité de H₂O₂ en solution acide qui ne peut pas être décomposée immédiatement en H₂O et O₂, et la formation d'une sphère interne d'oxyde métallique-polluant complexes qui favoriseront la réaction [60,61].

3. Aspect cinétique de la photocatalyse de CV

La plupart des études cinétiques sont réalisées en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre qui est ajustée au modèle de Langmuir (L). Dans des conditions idéales, le

modèle L peut être exprimé par Eq. 1 et Eq. 2. Bien qu'il s'agisse du modèle le plus couramment utilisé pour décrire le taux de dégradation des polluants. Le modèle pseudo-second ordre (équation 3 et équation 4) aussi est considéré. Les isothermes de l'équation sont présentées dans le tableau III.5 [62].

Tableau III.5 : Les équations des isothermes

Modèle	Equation		Le tracé		Ref
Langmuir (L)	$-Ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = k_1 \cdot t$	Eq 1	$Ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = f(t)$	Eq 2	[63]
pseudo-second ordre	$\frac{1}{C_t/C_0} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$	Eq 3	$\frac{1}{C_t/C_0} = f(t)$	Eq 4	[64]

Avec

C_t: concentration du polluant à l'instant t

C₀: concentration initiale du polluant à t=0 min

k₁ : constant de vitesse du pseudo ordre 1

k₂ : constant de vitesse du pseudo ordre 2

Afin d'analyser la cinétique de photodégradation catalytique du CV, des réactions de pseudo-premier et de pseudo-second ordre ont été étudiées. L'examen de la figure III-9 (a et b) nous conduisons à dire que le modèle de pseudo second ordre est attribué à la dégradation photocatalytique du cristal violet avec un coefficient de corrélation de 0.95 et une constante de vitesse égal à $9.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

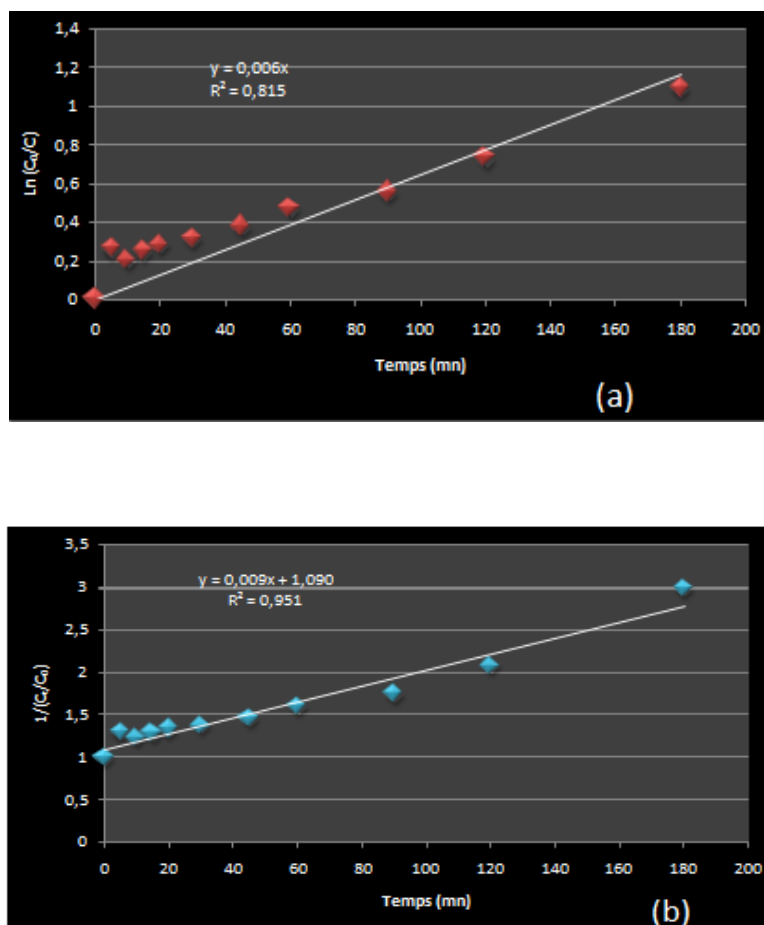


Figure III.10 : cinétique de la dégradation photocatalytique du cristal violet

(a) Modèle de Langmuir (L) (b) Modèle de pseudo second ordre

(Conditions opératoires : $[CV] = 10 \text{ mg/L}$, $V \text{ solution} = 500 \text{ ml}$, $\text{pH} = 3$,
 $[\text{FeVO}_4] = 0.5 \text{ g/L}$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

Conclusion générale

Conclusion générale

En science des matériaux, la synthèse «verte» a attiré une grande attention en tant que protocole fiable, durable et respectueux de l'environnement pour synthétiser une large gamme de matériaux, des nanomatériaux, y compris des nanomatériaux d'oxydes métalliques / métalliques, des matériaux hybrides et des matériaux bio- inspirés. La synthèse verte de nanoparticules a de nombreuses applications potentielles dans les domaines environnementaux et biomédicaux. La synthèse verte vise notamment à diminuer l'utilisation de produits chimiques toxiques. Par exemple, l'utilisation de matières biologiques telles que les plantes est généralement sans danger.

Cette étude avait pour but de préparer par la voie sol-gel, un oxyde mixte de fer et de vanadium à l'aide d'extraits de feuilles d'olivier à l'eau chaude comme agent complexant. L'oxyde synthétisé est testé par la suite dans la dégradation photocatalytique d'un colorant modèle appartient à la famille des triphénylméthanes « cristal violet »

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de cette étude montrent bien que :

- Pour la photolyse directe, la dégradation du CV est efficace à 254 nm pour une concentration de 10 ppm et le taux de dégradation a été de 85 % au bout de 180 minutes de traitement,
- Aucune dégradation n'a été remarquée en utilisant une lampe émettant des radiations de 365 nm. Ceci est expliqué sur la base du flux photonique incident émis où celui-ci est plus énergétique à 254 nm.
- L'oxyde mixte synthétisé par la voie verte (FeVO_4) a donné une bonne dégradation dans le domaine UV et une légère élimination du colorant CV dans le visible.
- Le procédé photocatalytique dépend fortement du pH initial de la solution dont la meilleure efficacité de la dégradation a été obtenue en milieu acide (pH= 3), qui correspond à la prédominance de la forme fer ferreux (Fe^{2+}) et la stabilité de peroxyde d'hydrogène (procédé Photo-Fenton like en milieu hétérogène est favorable).
- L'étude cinétique de la dégradation photolytique a montré que le CV se dégrade de la solution aqueuse selon un cinétique apparent pseudo d'ordre 1. Et une cinétique de pseudo d'ordre 2 pour la dégradation photocatalytique du CV en utilisant le matériau préparé par la voie verte.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H. Zerouali et H. Bessaha, *Elimination de deux colorants par une bentonite modifiée*, mémoire de fin d'étude, université de Mostaganem, 2009
- [2] P. Arnauld, *Cours de chimie organique*. 15ème édition. Dunod éditeur, 1990, :p. 350
- [3] G E. Zawlotzki, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux Par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application À la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de Doctorat, Université De Marne-La-Vallée, 24/9/2004
- [4] G..P.A.Turner, *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*°:«Colour, Chapmanand Hall, USA; 3ème Edition, 1988 :p. 200
- [5] S. Guesmia, *l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite*, mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra 2015
- [6] N. Cheblid. *Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, 2012
- [7] L. Venant ,Haule, L. Nambela, Q. Mgani, *A Review on Source, Chemistry, Green Synthesis and Application of Textile Colorants*, Journal of Cleaner Production, 2019, 246 :p. 119036
- [8] J. Bausset, *Pôle IAR (Industries & Agro-Ressources)* Juillet 2011
- [9] C. Konig, *la couleur et ces mystères*, Futura science, Février 2016
- [10] B. Georges, *Des microorganismes pour fabriquer les colorants du futurs*, journal les Echo, janvier 2017
- [11] F. Maurier, *L'azurite : étude d'un pigment bleu ancien*, mémoire de fin d'étude, université Hesam, France, 1987
- [12] P. Chetioui Souheyla, *Structures et propriétés physico-chimique de substances colorantes de synthèse*, mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, 2010

Références bibliographiques

- [13] R. Fghir, H. Elbouhali, M. Esshaimi, Khouhaddo, *Caractérisation d'un Colorant Naturel*, Mémoire de la licence professionnelle, Université Cadi Ayyad Marrakech, Maroc, 2006
- [14] F. SAIDI, *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée*, Mémoire de MAGISTER, université de Tlemcen, 2013
- [15] B. Boumesrane; *L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO₂/UV)*, mémoire de master, université de Ouargla, 2015
- [16] F. Guitiuni , *Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs a base de la montmorillonite modifiée*, Mémoire de Master université de Tlemcen, 2017
- [17] J. Liang, S. Komarov, N. Hayashi, E. Kasai, *Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent*, *Material Cycles and Waste Management*, 2007, 9 :p . 47-55
- [18] C. Derradji, *Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*; Thèses de doctorat, université de Ferhat abbes de chlef, 2012
- [19] S. Hammami. *Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels*, Université EL Manar, Tunis, 2008
- [20] I. Sayah. *Etude de revêtements photo-catalytiques à base de dioxyde de titane nano-structuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive*. Thèse de doctorat en Matériaux, Université Abdelmalek Essaâdi de Tanger-Tétouan, 2014.

Références bibliographiques

- [21] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Miznkoshi, B. Yim, and Y. Maeda, *Sonochemical degradation of chlorophenols in water Ultrasonics Sonochemistry*, 2000. 7(3): p. 115-120.
- [22] H. Juretic, H. Kusic, A. Papic, M. Smidt, O. Jezovita, I. Peternel, A. Bozic . *L'hydroxyl radical formation in batch and continuous flow ultrasonic systems. Ultrasonics Sonochemistry*, 2015. 22(0): p. 600-606.
- [23] H. E. Marr III, J. M. Stewart: *The crystal structure of methylene blue. the Chemical Society*, Chemical Communications, 1971, 131:p. 2473 – 2670
- [24] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu, *Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering*, 2011, 171 :p. 1246-1252
- [25] J.J.Le frère, *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext*, France, 2000
- [26] M. Haddou. *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse* .Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2010
- [27] E. F. Mohamed. *Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxydation*. Thèse de doctorat, université de Toulouse 2011
- [28] C Guillard, N harton, and P Pichat, *Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets*. *Chemosphere*, 2003.53 (5): p. 469-477.
- [29] U.G. Akpan,. and B.H Hameed, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review*. *Hazardous Materials*, 2009. 170(2–3): p. 520-529.
- [30] I. Bousnoubra, *contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO*, thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Canstantine, 2017

Références bibliographiques

- [31] J. Suárez-Cerda, et al., *A comparative study of the effect of α -, β -, and γ -cyclodextrins as stabilizing agents in the synthesis of silver nanoparticles using a green chemistry method*. Materials Science and Engineering: C, 2014. 43: p. 21-26.
- [32] J. Jimenez, L.F., A. Herrera Barros, and Z.I. Caamaño De Ávila, *Synthesis and characterization of Fe₅₅Co₄₅ magnetic nanoparticles by polyol and green chemistry method*. Results in Physics, 2019. 15: p. 102785.
- [33] S. Irvani. *Green synthesis of metal nanoparticles using plants*. Green Chem.2012 .13: p. 2638–2650
- [34] M. Popescu, A. Velea, A. Lorinczi. *Biogenic production of nanoparticles*. Dig J Nanomater Bios 2010; 5(4):1035–40
- [35] B. Baruwati,V. Polshettiwar, RS. Varma *Glutathione promoted expeditious green synthesis of silver nanoparticles in water using microwaves*. Green Chem, 2009.11:926–30
- [36] T. Alves J. Souzaa, L. Rodrigues R. Souzac, L. Pereira Franch, *Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity-review*, ecotoxicology and environmental safety, 2019. 171: p. 69-700
- [37] A. Shakeel, A. Mudasar, L. Babu Swami, I. Saiqa. *A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise*, Advanced Research, 2016.7: p. 17-28
- [38] A. Djurišić, A. Ng, X. Chen, *ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications*, Prog. Quantum Electron, 2010. 34: p. 191–259.
- [39] N. Kumar, et al., *Morphogenesis of ZnO nanostructures: role of acetate (COOH⁻) and nitrate (NO₃⁻) ligand donors from zinc salt precursors in synthesis and morphology dependent photocatalytic properties*, RSC Adv, 2015. 48: p. 38801–3880

Références bibliographiques

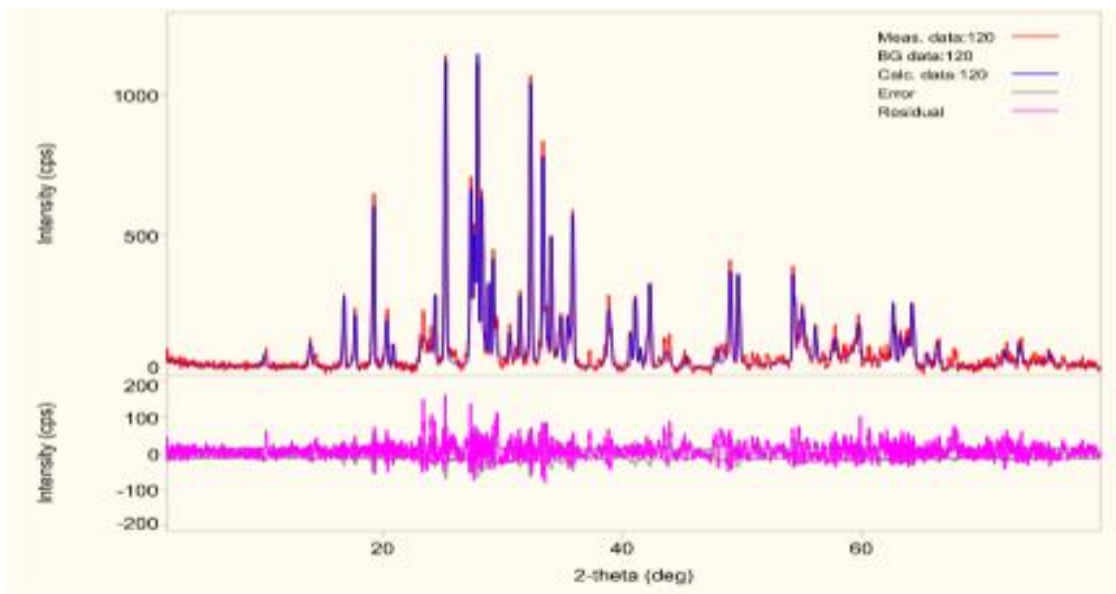
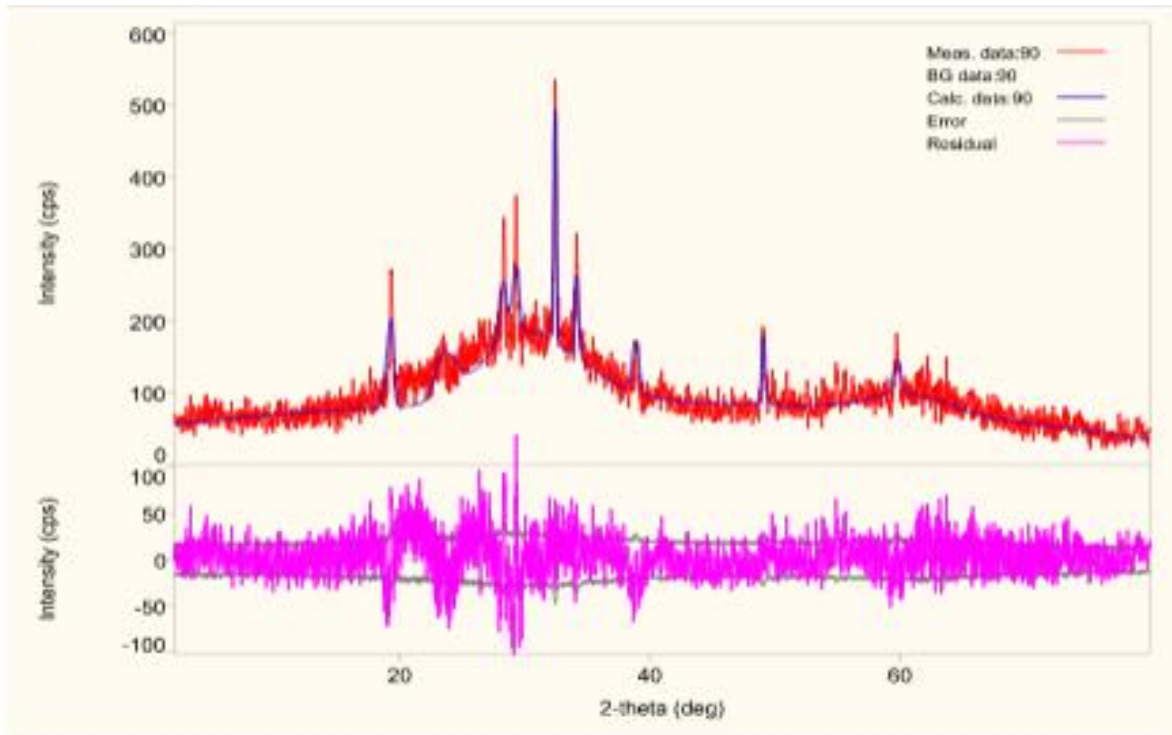
- [40] P.J.P. Espitia, C.G. Otoni, N.F.F. Soares, Chapter 34 – *zinc oxide nanoparticles for food packaging applications*, Antimicrob. Food Packag 2016:p. 425–43
- [41] D. Minetto, A. Volpi Ghirardini, G. Libralato, *Saltwater ecotoxicology of Ag, Au, CuO, TiO₂, ZnO and C₆₀ engineered nanoparticles: an overview*, Environ. Int, 2016. 92: p. 189–201
- [42] G. Madhumitha, G. Elango, S.M. Roopan, *Biotechnological aspects of ZnO nanoparticles: overview on synthesis and its applications*, Appl. Microbiol. Biotechnol, 2016.100: p. 571–581
- [43] D. Sharma, M.I. Sabela, S. Kanchi, P.S. Mdluli, G. Singh, T.A. Stenström, et al., *Biosynthesis of ZnO nanoparticles using Jacaranda mimosifolia flowers extract: synergistic antibacterial activity and molecular simulated facet specific adsorption studies*, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2016. 162: p. 199–207
- [44] R. Yuvakkumar ,J.Suresh, A. Joseph Nathanael, M. Sundrarajan,S.I.Hong, *Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals usingrambutan (Nephelium lappaceumL.) peel extract and its antibacterial applications*, Materials Science and Engineering C, 2014. 4: p 17-27
- [45] T. Karnan, S. Arul, S. Selvakumar, *Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (Nephelium lappaceumL.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye*, Molecular Structure.2016. 16: p. S0022-2860
- [46] S. Kaviya and E. Prasad, *Eco-friendly synthesis of ZnO nanopencils in aqueous medium: a study of photocatalytic degradation of methylene blue under direct sunlight*, RSC advance, 2016: p. 33821-33827
- [47] A. Isiaka. A. Lawal, M. Monsurat , B. Lawal, A. Mayowa, B. Azeez, N. Patrick, *Theoretical and experimental adsorption studies of phenol and crystal violet dye on carbon nanotube functionalized with deep eutectic solvent*, Molecular Liquids, 2019. 288 :p. 110895

Références bibliographiques

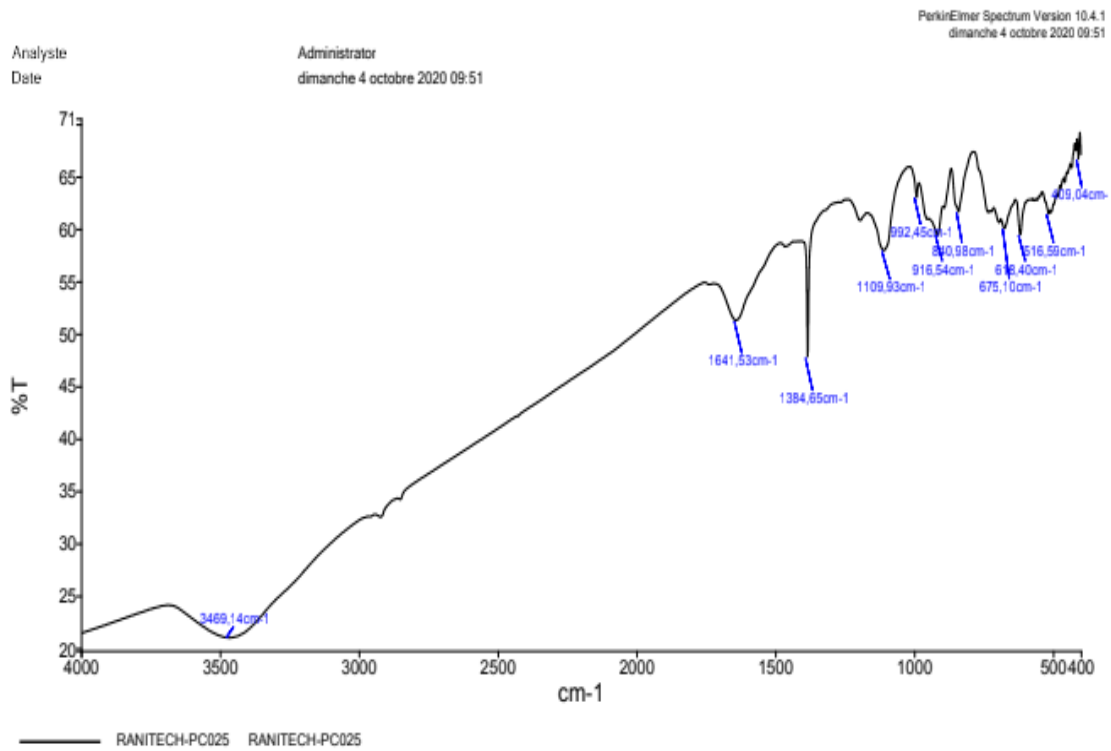
- [48] K. Gilbert Cheruiyot, C. Wycliffe Wanyonyi, J. Joyce Kiplimo, N. Esther, Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Scientific African* 2019, 5 :p. 115
- [49] V. Sharma, and A. Bhardwaj, *Scanning electron microscopy (SEM) food quality evaluation", Evaluation Technologies for Food Quality*, Elsevier, 2019 : p. 743-76
- [50] Y. Kuang, Q. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. 410 :p. 67-73.
- [51] D. Nithya, K. Pandi, Y.S. Lee, R.Kalai Selvan, *Synthesis, characterization and electrochemical performances of nanocrystalline FeVO₄ as negative and LiCoPO₄ as positive electrode for asymmetric supercapacito*, *Electrochimica acta*, 2015, 137:p. 97-104]
- [52] V.D. Nithya, R. Kalai Selvan, C. Sanjeeviraja, D. Mohan Radheep, S. Arumugam, *Synthesis and characterization of FeVO₄ nanoparticles*, *Materials Research Bulletin*, 2011, 46 :p. 1654-1658]
- [53] K. Melghit, A. Al-Mungi, *New form of iron orthovanadate FeVO₄·1.5H₂O prepared at normal pressure and low temperature*, *Materials Science and Engineering*, 2009, 136 :p.177–181.
- [54] M.Lu, F.Wang, K.Chen,et all, The crystallization and structure features of barium-iron phosphate glasses. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 2015, 148 :p. 1-6.
- [55] X. Hang Ma, F. Zhang, Y. Wei, J. Zhou, J. Wang, W. Zhen-FaZi, *Facile synthesis of amorphous FeVO₄ nanoparticles as novel cathode materials forsodium-ion batteries*, *Alloys and Compounds* 2018, 768 :p. 181-189
- [56] A.Jahagirdar, M.Z.Ahmed, N. Donappa, H. Nagabhushana, and B. Nagabhushana, *Photocatalytic degradation of rhodamine B using nanocrystalline α-Fe₂O₃"*, *Mater Environ* 2014. 5 :p. 1426-1433.

Références bibliographiques

- [57] J. Deng, et al., *FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 84(3): p. 468-473.
- [58] Ramalho, M.L.A., et al., *Synthesis of mixed oxide Ti/Fe₂O₃ as solar light-induced photocatalyst for heterogeneous photo-Fenton like process*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021. 404: p. 112873.
- [59] Kaur M., Verma A., Rajput H *Potential use of Foundry Sand as Heterogeneous Catalyst in Solar Photo-Fenton Degradation of Herbicide Isoproturon*, *International Journal Environmental Researsh*.2015, 1 :p.85-92.
- [60] M. I, Badawya., M. Y, Ghaly, A. Gad-Allah, *Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater*. *Desalination*, 2006 194:p. 166-175
- [61] L.J. Wang, *Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 123-124: p. 117-12
- [62] P. Zawadzki, E. Kudlek, and M. Dudziak, *Titanium(IV) Oxide Modified with Activated Carbon and Ultrasounds for Caffeine Photodegradation: Adsorption Isotherm and Kinetics Study*. *Journal of Ecological Engineering*, 2020. 21, 8: p. 137-145
- [63] S. Armenise, et al., *A Langmuir–Hinshelwood approach to the kinetic modelling of catalytic ammonia decomposition in an integral reactor*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. 15, 29: p. 12104-12117
- [64] D. Marcinkowskiet al., *A new polymeric complex of silver(i) with a hybrid pyrazine–bipyridine ligand – synthesis, crystal structure and its photocatalytic activity*. *New Journal of Chemistry*, 2014. 38, 2: p. 604-610.



Annexe



Résumé

Le violet de gentiane, ou le cristal violet est un colorant appartenant à la famille des colorants cationiques triphénylméthanes, très utilisé dans l'industrie textile, du papier, pharmaceutique et de l'alimentation...etc. Ce polluant existe dans la nature à cause des rejets fluides des industries qui peut influencer directement sur les organismes vivants et l'environnement. Ce travail consiste à éliminer le cristal violet par les procédés d'oxydation avancée (POA) à savoir : la photocatalyse hétérogène grâce à un photocatalyseur synthétisé par voie chimie verte. La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible, et les résultats ont montrés que Le pH favorable était le pH acide (pH=03) avec un taux de dégradation de 85% après 180min de traitement.

Mots clés: cristal violet, POA, polluant organique, dégradation,

Abstract

Gentian violet, or crystal violet is a dye belongs to the family of cationic triphenylmethane dyes, widely used in the textile industry, paper, pharmaceutical and food, etc. This pollutant exists in nature because of fluid rejections from industries which can affect directly the living organisms and the environment. This work consists in eliminating crystal violet by advanced oxidation processes (AOP), namely: heterogeneous photocatalysis using a photocatalyst synthesized by green chemistry. The degradation of this substance was followed by UV / Visible spectrophotometry, and the results showed that the favorable pH was the acidic pH (pH = 03) with a degradation rate of 85% after 180min of treatment.

Keywords: crystal violet, AOPs, organic pollutant, degradation.

ملخص

البنفسجي البلوري ، هو ملون ينتمي إلى عائلة أصباغ ثلاثي فينيل ميثان الموجبة ، وتستخدم على نطاق واسع في صناعات النسيج والورق والأدوية والغذاء ، إلخ. يوجد هذا الملوث في الطبيعة بسبب تصريف السوائل من الصناعات التي يمكن أن تؤثر بشكل مباشر على الكائنات الحية والبيئة. يتمحور هذا العمل حول كيفية القضاء على اللون البنفسجي البلوري عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة، من بينها: التحفيز الضوئي غير المتجانس باستخدام محفز ضوئي مركب بواسطة الكيمياء الخضراء. تتبع تحلل هذه المادة بواسطة التحليل الطيفي. و وجد أن أحسن تحلل نتج في وسط حامضي بعد 180د من المعاملة.

كلمات مفتاح : البنفسجي البلوري, عمليات الاكسدة, المتقدمة, ملوث عضوي, تحلل.

