



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

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} MOSTEFA KARA Amira & M^r SARI-HASSOUN Younes Omar

Sur le thème

Synthèse verte de nanoparticules métalliques par l'extrait des champignons et leur activité photocatalytique

Soutenu publiquement le 08 Juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme GUETTAIA Djalila	Maitre de Recherche A	CRAPC	Examinatrice
Mme BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr GUENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr TEFIANI Choukri	MCA	Université de Tlemcen	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Remerciements

Tous d'abord on remercie le grand dieu pour nous avoir données la santé, le courage et la volonté pour achever notre travail.

Le travail présenté dans ce mémoire de master a été réalisé au sein du **Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE "**de l'université Abou **Bekr-Belkaid** de Tlemcen, sous la direction du Monsieur **GUENFOUD Fouad**, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen.

On exprime notre profonde gratitude au Directeur du laboratoire **LCIE** Monsieur **Benguela Belkacem** Professeur à l'université de Tlemcen, pour nous avoir accueillis au sein de son laboratoire et notre reconnaissance pour avoir honoré de sa présence en tant que président de jury.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Monsieur **GUENFOUD Fouad**, ainsi que monsieur **Tefiani Choukri** pour la confiance qu'ils ont bien voulue nous accordées en nous proposant ce sujet et d'avoir dirigés ce mémoire.

On tient à remercier également toutes l'équipe de formation du master "LCIE" pour le savoir qu'ils nous ont transmis.

On tient à remercier également, Monsieur **BOUZIANI Mohammed** pour sa Disponibilité ainsi que toute l'équipe de chercheurs du laboratoire **LCIE** pour leur gentillesse et leur soutien moral.

Dédicaces

A nos parents, frères et sœurs qui ont toujours été présents à nos côtés.

A tous nos amis et nos proches pour leur appui moral.

A tous le staff de laboratoire

A toute personne qui nous a apporté son aide, que ce soit de près ou de loin, de manière directe ou indirecte.

Introduction générale :	1-2
--------------------------------------	-----

Chapitre I : recherche bibliographique :

Partie A : généralités sur les colorants	3
---	---

1. Introduction :	3
2. Définition, structure des colorants :	4
3. Nomenclature et classification des colorants :	5-6
4. Toxicité des colorants :	6

PARTIE B : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE ET LA PHOTOCATALYSE... 7

1. Introduction :	7
2. Définition des POA et leur classification :	7-8
3. Caractéristiques du radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) :	8
4. La photo-catalyse hétérogène et son principe :	9-10
5. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène :	10- Erreur ! Signet non défini.
a) - Influence de la concentration en catalyseur.....	10
b) - Influence de la concentration du polluant :	10
c)-influence du pH :	10
d)- Influence du flux lumineux :	10
e) - Influence de la structure cristalline :	Erreur ! Signet non défini.
f) - Influence de la surface spécifique et de la taille des particules :	Erreur ! Signet non défini.
g) - Influence de la composition aqueuse :	Erreur ! Signet non défini.
h) - Influence de l'oxygène dissous :	Erreur ! Signet non défini.
i)- Influence de la température :	11
6. Applications de la photo-catalyse hétérogène :	Erreur ! Signet non défini.

PARTIE C : généralité sur les champignons..... 13

1.Introduction :	13-14
2.Définition d'un champignon :	14

3. Les types de champignon :	14-16
4. Structure de champignons :	16
5. Domaines d'utilisation :	16-17
6. Impact et toxicité sur l'environnement :	17
Références bibliographiques.....	18-20

Chapitre II : partie expérimental :

1. Les produits chimiques utilisés :	22
1) -Produits :	22
2) -Polluant : Réactive Black 5 :	23-24
3) -Préparation du photocatalyseur de ZnO :	24
3.1) - Protocole de la synthèse :	25
3.2) -Préparation de l'extrait des champignons :	25-26
3.3) - Protocole de la synthèse verte :	26-27
2. Dispositifs expérimentaux :	28
1) -Photoréacteur et source d'irradiation :	28
a) -Photoréacteur :	28
b) - la lampe :	29
3. Techniques d'analyses :	29
a) -Spectrophotométrie UV/Visible :	29
b) -Diffraction des rayons X « DRX » :	29-30
c) -Analyse microstructurale « MEB » :	30
d) -Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	30
Références bibliographiques.....	31

Chapitre III : résultats et discussions :

1)-Caractérisation du photocatalyseur préparé :	33
a) - Caractérisation par l'analyse du DRX :	33-34
b) - Analyse par l'infrarouge FT-IR :	35
c)-Caractérisation par MEB-EDX :	36-38
d)-Caractérisation par l'UV solide :	39-41
e) - Analyse thermogravimétrie :	42
1)-ZnO Commercial :	42-43
2)-ZnO Synthétique :	43-44
f)-Détermination du point zéro charge (PZC) de ZnO Commercial et ZnO Synthétique :	44-46
2) Etude de l'activité photocatalytique des oxydes préparés :	46
2.1. Spectre UV-Visible du réactive black 5 (RB5) :	46-47
2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	47-48
2.3. Photolyse directe du RB5 :	48-49
2.4.La photocatalyse du RB5 :	49
a)- Influence de la longueur d'onde d'irradiation :	49-50
b)- Comparaison de la lampe UV _{365nm} et LED avec le ZnO Synthétique :	50-51
c)- Effet du pH initial :	51-53
d)- Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du réactive black 5 :	53-55
e)- Effet de la concentration massique du réactive black 5 :	55-56
f)- Cycle de vie du ZnO Synthétique :	56-57
Références bibliographiques	58-59
Conclusion générale :	60

Liste des tableaux

Tableau 1 : principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissant.....	4
Tableau 2 : Classification chimique des colorants	5-6
Tableau 3 : Classification des procédés d'oxydation avancés.....	8
Tableau 4 : Applications des POA.....	12
Tableau 5 : Types des champignons.....	15-16
Tableau 6 : Produits et réactifs utilisés.....	22
Tableau 7 : Propriétés physico-chimique de RB5.....	23-24
Tableau 8 : propriétés physico-chimiques du ZnO.....	24-25
Tableau 9 : Rendement de dégradation photolytique de RB5.....	49
Tableau 10 : Rendement de dégradation photocatalytique de RB5.....	50
Tableau 11 : Rendement de dégradation avec le nouveau matériau qui est le ZnO Synthétique.....	51
Tableau 12 : Rendement de la dégradation du réactive black 5 sous différents pH.....	53
Tableau 13 : Rendement de la dégradation sous différentes concentrations du ZnO Synthétique	54
Tableau 14 : les résultats du réactive black 5 et le rendement de la dégradation.....	56

Liste des figures

Figure 1 : les caractéristiques du radical ($\bullet\text{OH}$).....	8
Figure 2 : Le principe de la photocatalyse hétérogène.....	10
Figure 3 : différentes voies de synthèse des nanoparticules métalliques.....	14
Figure 4 : La structure du champignon.....	16
Figure 5 : poudre d'oxyde de zinc commercialisé.....	24
Figure 6 : le champignon comestible utilisé.....	26
Figure 7 : infusion de champignon.....	26
Figure 8 : avant calcination.....	26
Figure 9 : après calcination.....	26
Figure 10 : organigramme expliquant notre synthèse verte par la voie Sol-Gel.....	27
Figure 11 : montage utilisé pour les dégradations photochimiques.....	28
Figure 12 : Spectrophotomètre.....	29
Figure 13 : Diffractogrammes du photocatalyseur ZnO commercial.....	33
Figure 14 : Diffractogrammes du photocatalyseur ZnO préparé par la méthode Sol-Gel.....	34
Figure 15 : DRX des deux ZnO commercial et synthétique.....	34
Figure 16 : Spectre IR des deux matériaux (a) ZnO_{comm} et (b) $\text{ZnO}_{\text{synth}}$ préparé par la méthode Sol-Gel.....	35-36
Figure 17 : Micrographies MEB/EDX du matériau ZnO_{comm}	37-38
Figure 18 : Micrographies MEB/EDX du matériau $\text{ZnO}_{\text{synth}}$	38-39
Figure 19 : détermination de l'énergie de gap par la méthode de Tauc plot Du ZnO Commercial.....	39

Figure 20: détermination de l'énergie du gap du ZnO Synthétique par la méthode de Tauc plot.....	40
Figure 21: Diagramme ATG-DSC du matériau ZnO commercial	43
Figure 22 : Diagramme ATG-DSC du matériau ZnO synthétique.....	44
Figure 23 : le PH(PZC) du ZnO Synthétique.....	45
Figure 24 : Détermination de point zéro charge PZC du ZnO Commercial.....	46
Figure 25 : Spectre UV-Visible de RB5.....	47
Figure 26 : Courbe d'étalonnage du RB5.....	48
Figure 27 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du RB5.....	49
Figure 28 : Influence de la longueur d'onde dans la dégradation photocatalytique du RB 5 par le photocatalyseur qui est le ZnO Commercial.....	50
Figure 29 : ZnO Synthétique avec comparaison LED et UV _{365nm}	51
Figure 30 : Influence du pH sur la dégradation du réactive black 5.....	53
Figure 31 : Influence de la masse du catalyseur ZnO Synthétique sur le réactive black 5.....	54
Figure 32 : Effet de la concentration initiale du réactive black 5.....	56
Figure 33 : Cycle de vie de photocatalyseur ZnO _{synth}	57

Liste des abréviations :

A : Absorbance.

A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$

C : Concentration du RB5 à l'instant t

C₀ : Concentration initiale du RB5

ml : Millilitre

mn : Minute

pH : Potentiel d'hydrogène.

POA : Procédé d'Oxydation Avancée

RB5 : réactive black 5

T : Température (°C)

t : Temps de dégradation exprimé en mn.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible

V : Volume de la solution.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

UV_{254nm} : lampe de longueur d'onde de 254nm

UV_{365nm} : lampe de longueur d'onde de 365 nm

LED : diode électroluminescente 25W.

INTRODUCTION

GENERALE

Il ne fait aucun doute que l'eau, tout comme l'air, est l'une des sources de vie de tout être vivant. Si l'eau n'existait pas, la terre serait un astre sans vie et aucune vie humaine, biologique ou animale ne serait possible.

Selon le nouveau rapport, publié par l'UNESCO pour le compte d'ONU-Eau, 2,2 milliards de personnes n'ont toujours pas accès à des services d'eau potable gérés de manière sûre. Ce chiffre atteint 3,5 milliards de personnes s'agissant de l'accès aux services d'assainissement. L'objectif des Nations Unies de garantir cet accès à tous d'ici 2030 est donc très loin d'être atteint. Et il est même à craindre que les inégalités continuent de s'accroître dans ce domaine.

En termes de qualité, l'eau est devenue un précieux et elle est menacée par le déversement anarchique de différents effluents toxiques tels que les colorants qui jouent un rôle essentiel dans le secteur industriel. Ils sont fréquemment employés dans les secteurs du papier, de la cosmétique, de l'alimentation et surtout dans l'industrie textile.

Les colorants sont des polluants majeurs, présents fréquemment à des niveaux élevés dans les déchets textiles. On utilise environ 10 000 types de colorants commerciaux. Les colorants présents dans les eaux usées peuvent entraîner des conséquences graves sur la vie aquatique et les êtres humains. Il est donc crucial d'éliminer les colorants des eaux usées afin de réduire leurs conséquences néfastes 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 complémentaire 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 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 de l'oxyde de Zinc préparé par la voie verte, utilisant l'extrait des champignons.

✚ Le troisième chapitre présente l'étude de l'activité photolytique et photocatalytique du matériau préparé (ZnO)

✚ Ce travail sera clôturé par une conclusion.

CHAPITRE 1

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : généralités sur les colorants

1. Introduction :

Depuis la naissance de l'humanité, les teintures ont été utilisées dans presque tous les domaines et dans divers domaines de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture, le papier, la peau Et des vêtements et ainsi de suite. L'importance économique des colorants naturels est désormais soulignée diminuer beaucoup. Ils ne sont plus utilisés dans les industries du textile, du cuir et du papier ; utilisé pour des traitements spéciaux et remplacé par des colorants dans ces zones composites. Cette dernière a donc été largement utilisée depuis le début de la révolution industrielle [1].

L'industrie des colorants est aujourd'hui le centre de la chimie moderne, et la structure de ses colorants synthétiques est variée. L'industrie textile utilise principalement des produits chimiques toxiques, tels que les colorants azoïques cancérogènes, qui causent des irritations cutanées, des réactions allergiques, le développement d'eczéma et d'asthme, ainsi que la contamination de l'eau et des eaux souterraines. [2].

En 1856, le chimiste britannique W.H. Perkin a essayé de préparer de la quinine artificielle pour traiter le paludisme, qu'il a appelé « violet » (aniline, colorant de base), ce qui a donné naissance à l'industrie des colorants synthétiques [3]. La quantité totale de colorants fabriqués dans le monde est estimée à plus de 800 000 tonnes par an et la majorité (60 %- 70 %) sont des colorants azoïques [4].

Comme de nombreux produits industriels peuvent être teints en premier lieu, les teintures textiles représentent un marché économique important [5] :

- Les secteurs du textile, de la fourrure et du cuir comprennent les vêtements, les décorations architecturales, les textiles de transport et les textiles médicaux.
- La production de plastique.
- La construction comprend diverses industries telles que les peintures, les matériaux de construction, les céramiques, etc.
- Les secteurs de l'imprimerie, de la pharmaceutique et de la cosmétique.

2. Définition, structure des colorants :

Les colorants constituent un groupe de composés très diversifié avec un point commun : ils colorent de manière permanente les tissus, le cuir et le papier. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons hautement délocalisés peuvent absorber des longueurs d'onde spécifiques de la lumière. Les propriétés colorantes du composé organique dépendent de sa structure et de sa composition chimique. Généralement, produits utilisés comme colorants sont des composés organiques aromatiques insaturés. Une molécule de colorant typique se compose de trois parties : un chromophore, un colorant auxiliaire et un groupe de solution [6]. Le tableau 1 résume les chromophores courants et les colorants auxochromes.

Tableau 1 : principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissante [2]

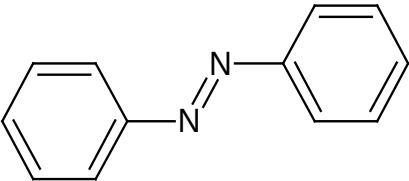
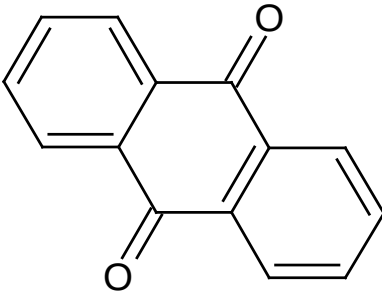
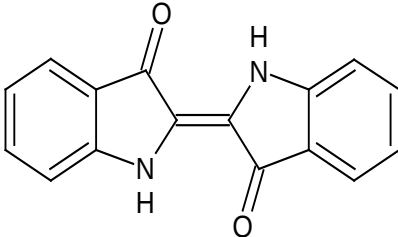
Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-CL)

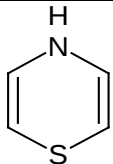
3. Nomenclature et classification des colorants :

Il existe environ 800 000 colorants synthétiques chimiquement distincts, dont 4 444 sont répertoriés dans le Color Index sous 40 000 noms commerciaux [7]. Là, les colorants sont classés par noms de code qui indiquent la classe, la teinte et le numéro de séquence (par exemple, CI Acid Yellow 1, CI Malachite Green Oxalate 42 000, CI Crystal Violet 42555, etc.). Le volume 5 du Color Index fait référence à la classification des colorants selon leur utilisation (couleur, application, solidité), leur composition chimique et leur marque [8].

De manière générale, les colorants peuvent également être classés en fonction de leur composition chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triazine, ...etc.) (Tableau.2) ou en fonction de leur domaine d'application, également appelé classification des colorants. Dans le cas de cette dernière classification est directement liée à l'intérêt du fabricant pour les colorants [9].

Tableau 2 : Classification chimique des colorants

Colorants	Utilisations	Structures exemples
Azoïque : les colorants “azoïques” sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($N=N$) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïques symétriques ou dissymétriques).	Teinture des fibres cellulosique	
Anthraquinoniques : ce sont les dérivées de 9.10 anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes (OH , NH_2 , NR_2).	Teinture de textile	
Indigoides : indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.	Appliqués sur la fibre (nylon , soie ,laine et le coton) par un procédé de cuve.	

Thiazines : composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote .	-Textile -Médecine -Pharmacie	
--	-------------------------------------	---

Tous ces composés proviennent de déchets industriels. Des études sur certains lacs américains ont montré que la période d'accumulation de certains polluants dans l'environnement est liée à la période de production industrielle. Les colorants peuvent donc contaminer plusieurs compartiments simultanément et se transformer dans différents environnements. C'est une pollution diffuse [10].

4. Toxicité des colorants :

Des milliers de colorants équivalents à la teinture de diverses fibres ont été synthétisés par les chercheurs depuis le milieu du XIX^e siècle. Les toxicologues ont également cherché à étudier les effets physiologiques de ces colorants synthétiques, en particulier leurs effets toxiques. De manière générale, la toxicité des colorants est due à l'ignorance des chercheurs et des utilisateurs des structures chimiques des colorants, qui diffèrent selon les types. Les précautions d'emploi sont également incluses[11,12].

Selon des études sur des animaux, certains colorants sont nocifs. C'est pourquoi les autorités ont interdit l'utilisation de certains colorants industriels et alimentaires. Lorsque des quantités excessives de colorant s'accumulent dans certains endroits du corps, cela peut entraîner beaucoup de maladies telles que le cancer. L'exposition à long terme aux colorants est liée à une augmentation du cancer de la vessie chez les travailleurs de l'industrie textile [13, 14].

Par exemple, on considère 4 444 colorants indigoïdes comme hautement toxiques. Le contact peut provoquer une hypertension grave, une irritation de la peau et des yeux, ainsi que des effets cardiovasculaires et respiratoires chez les patients [15, 16].

Enfin, les colorants polluants sont des espèces d'origine naturelle ou artificielle qui existent en quantité suffisante dans l'environnement pour causer des dommages importants ou des dommages à la santé des écosystèmes et de la vie humaine, bien qu'il soit difficile de les définir [10].

PARTIE B : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE ET LA PHOTOCATALYSE

1. Introduction

Les réglementations sur la qualité de l'eau, qui sont devenues de plus en plus strictes ces dernières années en raison des effets des polluants sur la santé humaine et l'environnement, ont stimulé le développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telles que les procédés d'épuration de l'eau. Cela a conduit à l'émergence de nouvelles techniques de traitement de l'eau, comme les procédés d'oxydation avancés (POA). Différentes méthodes ont été développées en fonction de principes chimiques par oxydation ou bien l'oxydation par voie biologiques l'oxydation par voie électrochimique, ou l'oxydation par voie photo-catalytique. Chacune de ces méthodes utilise des agents oxydants pour décomposer les contaminants présents dans l'eau, les transformant en produits moins nocifs [17].

Les processus d'oxydation avancés génèrent des radicaux hydroxyles et d'autres espèces réactives instables, comme le radical superoxyde ou l'oxygène singlet. Depuis longtemps, des techniques telles que l'ozonation ou l'irradiation ultraviolette (UV) sont utilisées dans de nombreuses applications municipales et industrielles, tandis que d'autres sont encore à l'étape expérimentale. Certains de ces procédés ne sont étudiés que dans des conditions expérimentales ou avec des observations ponctuelles dans des systèmes à grande échelle qui ne permettent peut-être pas un suivi à long terme.[18].

L'utilisation d'une quantité significative d'énergie, l'impact de la qualité de l'eau (comme la présence de matières solides et organiques en suspension) sur l'efficacité du processus, ainsi que la possibilité de formation de sous-produits dangereux sont des aspects à prendre en compte. Cette étude se distingue par sa capacité à décomposer les composés chimiques industriels dangereux présents dans les eaux usées en combinant des agents oxydants externes avec des procédés d'oxydation avancée. [19].

2. Définition des POA et leur classification

Les POA sont considérés comme des solutions intéressantes pour les procédés de traitement biologiques qui utilisent le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), un oxydant puissant, pour dégrader les polluants organiques non biodégradables [20].

Il existe deux types de procédés : **photochimique** et **non photochimique**.

Tableau 3 Classification des procédés d'oxydation avancés

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimique
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H ₂ O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O ₃)
Radiolyse	UV / H ₂ O ₂ / O ₃
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ⁺² / H ₂ O ₂ / UV)

3. Caractéristiques du radical hydroxyle (•OH)

Le radical hydroxyle (•OH) est composé d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, et en raison de la polarité de la liaison O-H, il est très réactif. Le radical hydroxyle est souvent associé aux composés hydroxylés comme les alcools et les phénols, et il est essentiel à de nombreuses réactions chimiques et biologiques [21].

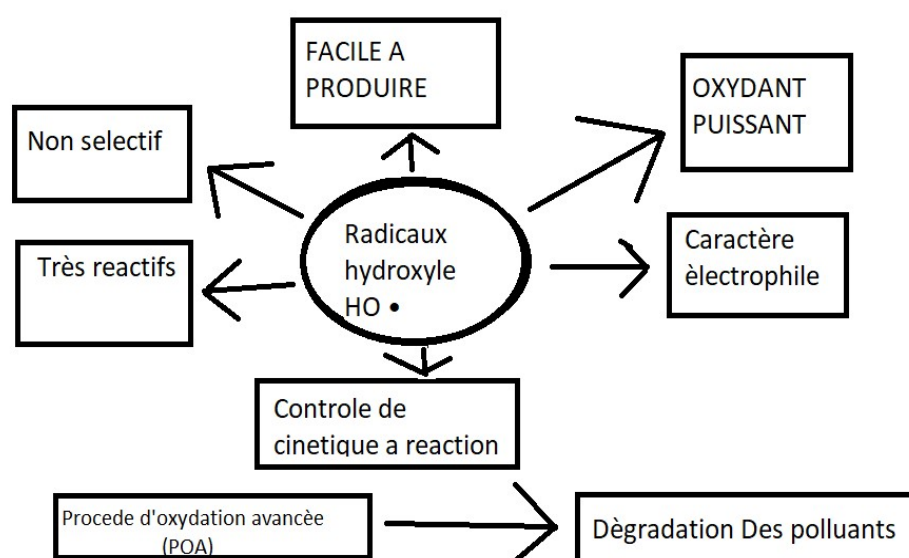


Figure 1: les caractéristiques du radical (•OH)[22]

4. La photo-catalyse hétérogène et son principe

La photo-catalyse est le processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) et produit des agents oxydants capables de décomposer des molécules organiques [23].

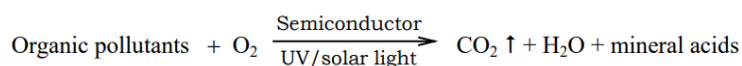
En raison de sa structure électronique distinctive, une bande de valence (VB) remplie et une bande de conduction (CB) vide permettent à un semi-conducteur d'agir comme photo-catalyseur dans le processus de photo-minéralisation.

Fuji Hima et Honda ont rapportés pour la première fois l'effet photo-catalytique du semi-conducteur pour la séparation de l'eau en utilisant du titane dioxyde [24]. Les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction lorsqu'un semi-conducteur est éclairé par une lumière UV ou visible, laissant un trou, comme le montre la figure 1. L'intensité de la lumière incidente et les caractéristiques électroniques de la matière déterminent la production efficace d'une paire d'électrons-trous dans une particule semi-conductrice.

Les paires de trous d'électrons photo générés peuvent se recombiner et dissiper rapidement l'énergie apportée sous forme de chaleur en l'absence de piègeurs de trous d'électrons. Par conséquent, pour qu'un processus photo-catalytique soit efficace, un accepteur d'électrons doit éliminer l'électron. Ainsi, pour empêcher la recombinaison, le processus photo-catalytique nécessite des accepteurs d'électrons.

L'oxygène est généralement utilisé pour accepter les électrons. Il a la capacité de réagir avec un électron créé à la surface des semi-conducteurs par photogénie. Les trous photo générés sont des agents oxydants très puissants. Ils forment des radicaux hydroxyles après avoir migré à la surface du semi-conducteur et oxydent la molécule d'eau adsorbée ou l'ion hydroxyde. Les radicaux (-OH) qui sont photo produits avec un électron non apparié sont extrêmement réactifs. Ils peuvent oxyder la plupart des polluants organiques en CO₂ et en leurs acides minéraux en raison de leur potentiel d'oxydation très élevé. Ainsi, la réaction suivante résume le processus photo-catalytique complet.

Avant la recombinaison, les électrons et les trous photo générés peuvent également être utilisés pour la réduction et l'oxydation. En conséquence, le semi-conducteur sert de catalyseur redox combiné dans les réactions organiques.



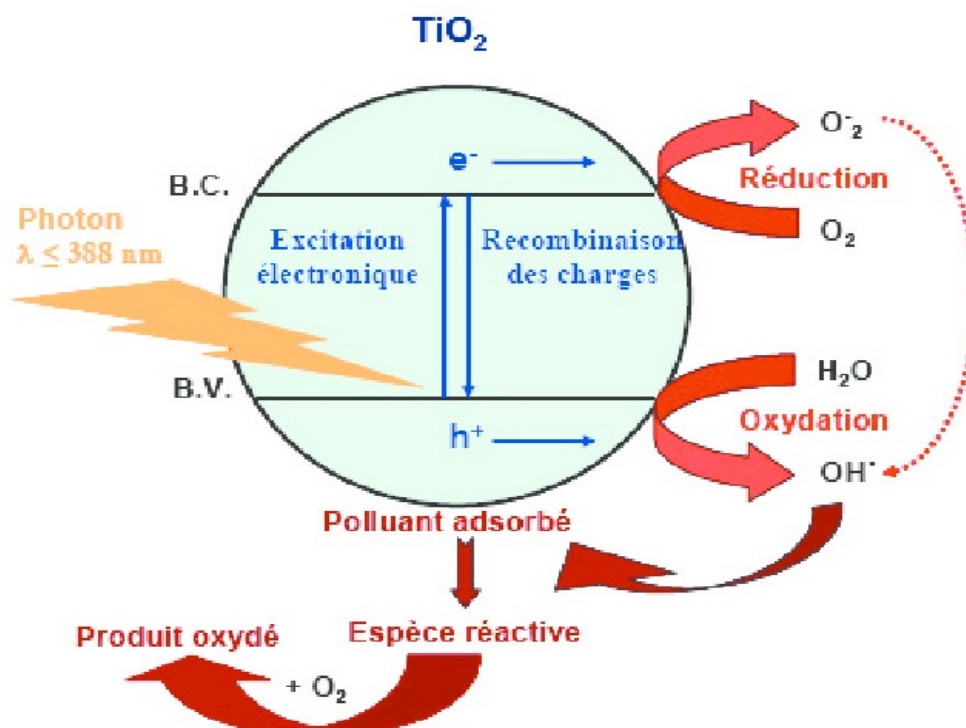


Figure 2 : Le principe de la photocatalyse hétérogène [25]

5. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène

Les principaux facteurs qui influencent sur la photo-catalyse hétérogène sont :

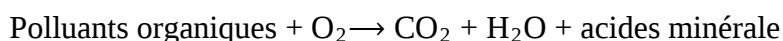
- a) - **Influence de la concentration en catalyseur** : la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou Dynamique, est directement proportionnelle à la faible concentration du catalyseur [26].
- b) - **Influence de la concentration du polluant** : on utilise le modèle de Langmuir-Hinshel-Wood, il permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations [26].
- c)-**influence du pH** : il est indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux $\text{HO}^\bullet$, Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photo-catalytique fortement diminuée [26].
- d)- **Influence du flux lumineux** : la dégradation photo-catalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique [26].

e) - Influence de la structure cristalline : Le rendement photo-catalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline. Les trois formes principales du catalyseur sont brookite, rutile et anatase. La brookite est instable pour la photo-catalyse. Le cristallin de rutile est plus dense, avec une bande interdite de 3,0 eV tandis que l'anatase a 3,2 eV. Ainsi, la longueur d'onde des photons absorbés est inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase [27, 28].

f) - Influence de la surface spécifique et de la taille des particules : Le rendement photo-catalytique dépend principalement de la taille des particules, qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique [29].

g) - Influence de la composition aqueuse : La présence d'anions et de cations tels que SO_4^{2-} et HCO_3^- rend le traitement photo-catalytique idéal dans de l'eau déminéralisée. Les interactions de Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} avec les particules de TiO_2 ou à proximité de leur surface réduisent l'adsorption des polluants et peuvent également réduire la dégradation des polluants [30].

h) - Influence de l'oxygène dissous : La dégradation photo-catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



En tant qu'accepteur d'électrons, l'oxygène limite la recombinaison des paires électrons/trous en formant de l'oxygène. Ensuite, la cinétique de dégradation des polluants augmente. L'agitation peut oxygéner l'eau [31].

i) - Influence de la température : Depuis qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique, le système photo-catalytique ne nécessite pas de chaleur. La plupart des photoréactions ne sont pas sensibles aux variations de température mineure. La réduction de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène qui se produit spontanément par exothermie. En revanche, lorsque la température augmente au-dessus de 80 ° C, l'adsorption exothermique des polluants est diminuée [32].

6. Applications de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène s'est avérée être une technologie efficace et peu coûteuse pour traiter un large éventail de polluants dans l'air et dans l'eau, tels que les substances organiques et les métaux lourds, entre autres.

La photocatalyse est une technologie bon marché et potentiellement "autonome" pour le traitement de l'eau, contrairement à l'osmose inverse, à la nano-filtration et à l'ultrafiltration. Elle utilise la lumière du soleil ou les rayons UV, ce qui la rend peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Ce procédé est simple à mettre en place, ne nécessite pas d'équipement

supplémentaire et est adaptée aux pays en développement et aux endroits isolés qui n'ont pas accès à l'électricité. Dans de nombreux pays en développement, la photo-catalyse a également été utilisée avec succès pour éliminer les agents pathogènes et stimuler la prolifération des algues dans les réserves d'eau douce.

Tableau 4 : Applications des POA [33]

Propriété	Catégorie	Applications
Auto-nettoyage	Matériaux pour les bâtiments résidentiels et de bureaux	Carrelage extérieur, éléments de cuisine et de salle de bains, mobilier intérieur, surfaces en plastique, bardage en aluminium, pierre de construction et rideaux, stores en papier pour fenêtres
	Lampes d'intérieur et d'extérieur et systèmes connexes	Papier translucide pour les couvertures de lampes d'intérieur, les revêtements de lampes fluorescentes et le verre des couvertures de lampes de tunnels autoroutiers
	Matériaux pour les routes	Mur de tunnel, mur insonorisé, panneaux de signalisation et réflecteurs
	Autres	Matériel de tente, tissu pour vêtements et uniformes d'hôpital et revêtements par pulvérisation pour voit
Purification de l'eau	Eau potable	Eaux fluviales, eaux souterraines, lacs et réservoirs de stockage d'eau
	Autres	Réservoirs d'alimentation pour poissons, eaux de drainage et eaux usées industrielles
Auto-stérilisation	Hôpital	Carreaux pour recouvrir le sol et les murs des salles d'opération, caoutchouc de silicone pour les cathéters médicaux et les vêtements et uniformes d'hôpital
	Autres	Salles de repos publiques, salles de bains et locaux de reproduction des rats

PARTIE C : GENERALITES SUR LES CHAMPIGNONS

1. Introduction

Deux des voies par lesquelles se produit la synthèse des nanoparticules sont la voie physico-chimique ou la voie biologique, également connue sous le nom de synthèse verte, qui comprend les levures, les bactéries, les actinomycètes, les virus et les champignons [34]. La fructification des champignons, généralement épigés comme sporo, spores, phore ou champignon, est la première manifestation visible de la symbiose ectomycorhizienne au voisinage des plantes hôtes dans la nature [34].

D'autres champignons, tels que la truffe, qui sont moins apparents mais sont tout aussi importants, sont capables de fructifier dans le sol et de produire des sporophores hypogés. Dans les deux cas, pour terminer le cycle de développement et fructifier, les champignons forment la matrice extracellulaire (ECM) sur les racines de la plante hôte [35].

Les nanoparticules peuvent être produites dans la nature à partir de divers produits, tels que le carbone ou les minéraux. La voie chimique est la méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser les nanoparticules, bien que divers processus physico-chimiques et biologiques soient également couramment utilisés [36].

La méthode précise par laquelle les nanoparticules utilisent les champignons n'est pas encore complètement comprise en raison des différentes façons dont les micro-organismes interagissent avec les ions métalliques. Des nanoparticules peuvent être produites par de nombreux organismes à partir de mécanismes de production intracellulaire ou extracellulaire, selon l'endroit et les organismes qu'ils forment.

Malgré la présence de nombreuses méthodes, les inconvénients persistent et nécessitent une énorme quantité d'énergie, des produits chimiques toxiques et la formation de sous-produits dangereux et non respectueux de l'environnement.

Ces voies précédentes appartiennent à l'approche descendante, également connue sous le nom de "travail de haut en bas" ou descendante. Selon la nature du support utilisé, cette approche produit la synthèse des nanoparticules à partir de matériaux massifs qui sont fabriqués à l'aide de diverses techniques telles que le découpage, le moulage et la gravure. Sur ces schémas ci-dessous, les auteurs [37] ont décrit plusieurs processus de synthèse de nanoparticules métalliques :

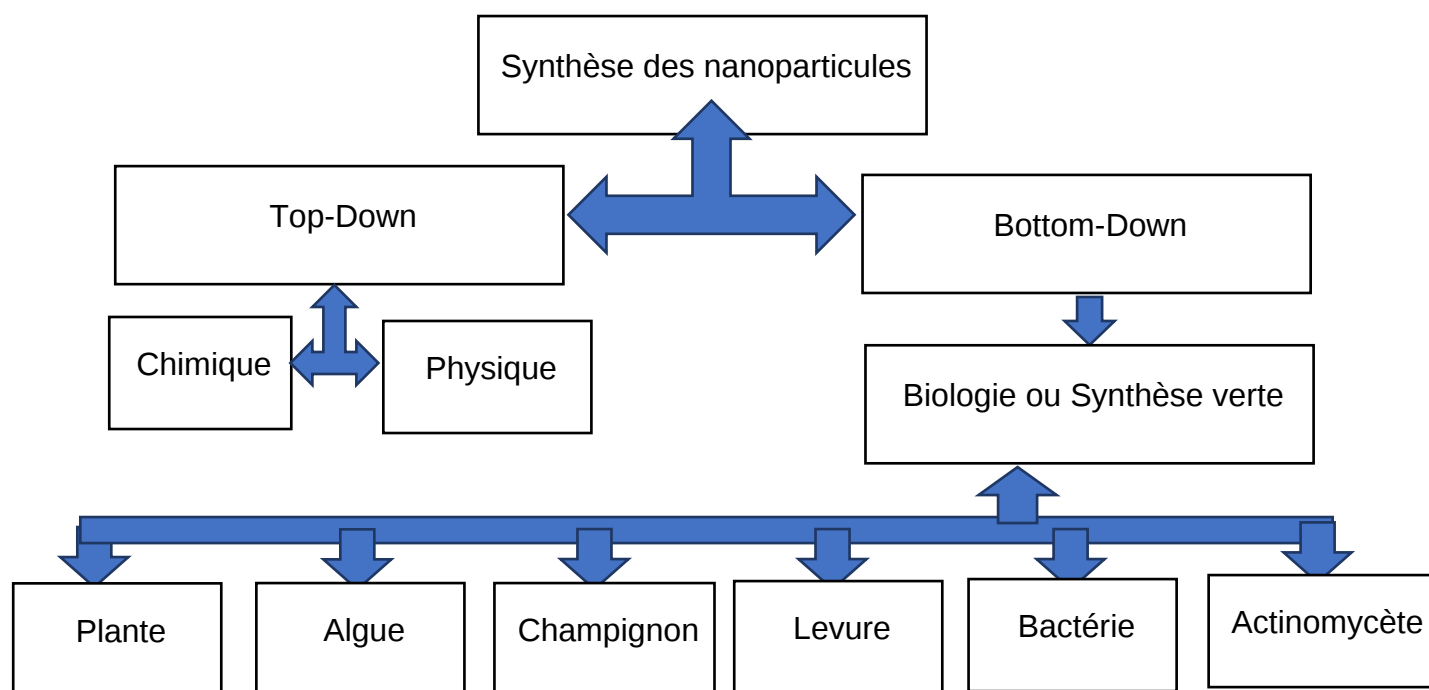


Figure 3 : différentes voies de synthèse des nanoparticules métalliques [37]

2. Définition d'un champignon

Les champignons sont des microorganismes eucaryotes hétérotrophes, non phototrophes et chimio-organotrophes à parois cellulaires rigides qui produisent des NP en réponse aux contaminants environnementaux nocifs comme les métaux lourds. Une variété de métabolites fabriqués et sécrétés par les champignons comprend des protéines, des enzymes et des molécules liées à la membrane cellulaire qui transforment les ions métalliques en NP de métal [38].

3. Les types des champignons

Il existe une grande variété de champignons et il peut être difficile de les classer. Cependant, voici quelques catégories générales (Tableau 5) [39].

Tableau 5 : Types des champignons

Champignons comestibles	
Champignons toxiques	
Champignons médicinaux	
Champignons mycorhizes	
Champignons saprophytes	 Des champignons saprophytes sur un tronc d'arbre
Champignons parasites	

Champignons hallucinogènes



4. Structure de champignons :

Les structures complexes des champignons sont généralement identifiables par les parties suivantes : chapeau, lames, pieds, anneau, volve, mycélium, sporanges et sporophore.

Ces structures peuvent différer selon l'espèce de champignon. L'étude des structures des champignons est connue sous le nom de mycologie [40].

ANATOMIE DU CHAMPIGNON

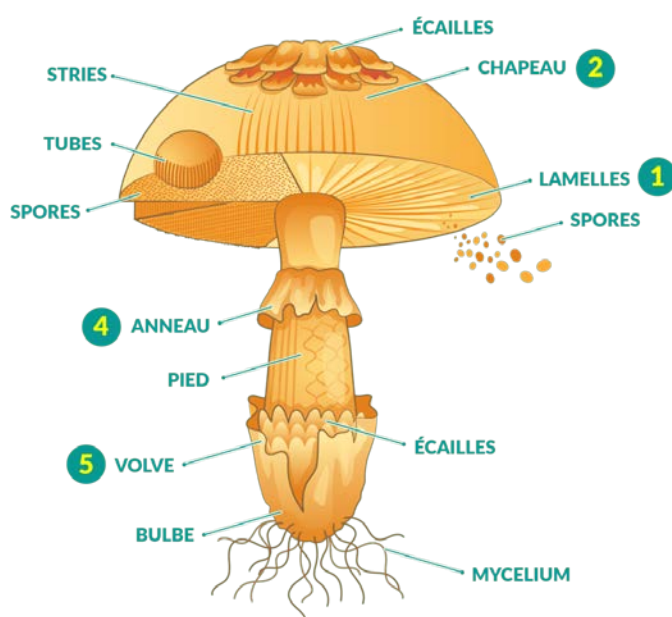


Figure 4 : La structure du champignon [40]

5. Domaines d'utilisation :

Plusieurs secteurs utilisent les champignons, dont on peut citer quelques-uns : L'alimentation, la médecine, la biodégradation, l'industrie, la mycoremédiation, la production de biocarburants, les textiles et les recherches médicales sont tous des domaines. Ces utilisations montrent que les

champignons peuvent être utilisés dans une variété d'applications, allant de l'alimentation aux applications environnementales et industrielles [40].

6. Impact et toxicité sur l'environnement :

Les effets positifs sur l'environnement sont classés comme suit : Le cycle des éléments nutritifs, la décomposition et la toxicité potentielle de la bio-remédiation. Il est possible d'en mentionner quelques-unes : Les changements écologiques provoqués par les polluants fongiques et pathogènes. Il est important de noter que la plupart des champignons ont généralement des effets positifs sur l'environnement, mais il est nécessaire d'avoir une compréhension approfondie de la mycologie et de l'écologie pour réduire les risques potentiels associés aux champignons toxiques ou invasifs. La recherche sur le rôle des champignons dans les écosystèmes améliore notre compréhension de leur impact sur l'environnement [40].

Références bibliographiques du chapitre 1:

- [1] Perrin, R, et Schared, J.P. « chimie industrielle », 2ème édition Dunod, Paris, 1999 p. 661-678.
- [2] Mansour, H.B., Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 2011. 24(3): p. 209-238.
- [3] Abel, A., The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments, in *Colour design*. 2012, Elsevier. p. 557-587.
- [4] Larouk, S. and T. Sehili, Degradation de colorants azoïques par les procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse. 2019, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [5] Cunat, F., Vers la constitution du textile en secteur dominant de l'économie régionale. *Revue du Nord*, 1987. 69(275): p. 843-862.
- [6] DONZÉ, J.-J., Colorants textiles. 1988: Ed. Techniques Ingénieur.
- [7] López Camelo, A.F. and P.A. Gómez, Comparison of color indexes for tomato ripening. *Horticultura Brasileira*, 2004. 22: p. 534-537.
- [8] Clark, M., Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes. 2011: Elsevier.
- [9] BenaissaAkila , " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine , ALGERIE, 2011.
- [10] Atteia Olivier, « Chimie et pollutions des eaux souterraines », Lavoisier, édition 2015.
- [11] Gopinathan, R., J. Kanhere, and J. Banerjee, Effect of malachite green toxicity on non target soil organisms. *Chemosphere*, 2015. 120: p. 637-644.
- [12] Spies, R.B., D.D. Hardin, and J.P. Toal, Organic enrichment or toxicity? A comparison of the effects of kelp and crude oil in sediments on the colonization and growth of benthic infauna. *Journal of experimental marine Biology and Ecology*, 1988. 124(3): p. 261-282.
- [13] Gouda, M.A., et al., Synthesis and antitumor evaluation of thiophene based azo dyes incorporating pyrazolone moiety. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016. 20(2): p. 151-157.
- [14] Khandare, R.V. and S.P. Govindwar, Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 2015. 33(8): p. 1697-1714.
- [15] Mohammed, A.F., et al., Toxic effects of chronic exposure to dyes among workers of synthetic textile industries. *The Egyptian Journal of Hospital Medicine*, 2019. 74(4): p. 744-751.
- [16] Benkhaya, S., et al., Dyes: classification, pollution, and environmental effects. *Dye Biodegradation, Mechanisms and Techniques: Recent Advances*, 2022: p. 1-50.
- [17] Wang, D., et al., Photo-based advanced oxidation processes for zero pollution: where are we now? *Engineering*, 2023. 23: p. 19-23.

- [18] Zorzi, V., et al., The application of advanced oxidation processes including photocatalysis-based ones for the off-flavours removal (GSM and MIB) in recirculating aquaculture systems. *Molecular Catalysis*, 2023. 551: p. 113616.
- [19] Mohod, A.V., et al., Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs)–Focus on caviatation and photocatalysis-A critical review. *Water Resources and Industry*, 2023: p. 100220.
- [20] Ovarlez, S., et al., Indigo chemisorption in sepiolite. Application to Maya blue formation. *Comptes Rendus Chimie*, 2006. 9(10): p. 1243-1248.
- [21] Gligorovski, S., et al., Environmental implications of hydroxyl radicals ($\bullet$ OH). *Chemical reviews*, 2015. 115(24): p. 13051-13092.
- [22] Didi, A., « Synthèses de composites à bases de nanoparticules de TiO_2 dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse », Thèse de doctorat, Université d'Oran, ALGERIE, 2018.
- [23] Dandy, A., Zeolitic water content and adsorptive capacity for ammonia of microporous sepiolite. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971: p. 2383-2387.
- [24] Inoue, T., et al., Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 1979. 277(5698): p. 637-638.
- [25] Mokhbi, Y., et al., Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 . *Energy Procedia*, 2014. 50: p. 559-566.
- [26] Ing. J. C. SIMON, Ir B. DAUBY 'Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)' *Revue Scientifique des ISILF n°22*, 2008.
- [27] Yeung, K.L., et al., The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 . *Journal of catalysis*, 2003. 219(1): p. 107-116.
- [28] Tsai, S.-J. and S. Cheng, Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catalysis Today*, 1997. 33(1-3): p. 227-237.
- [29] Cheng, H., et al., Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO_2 nanomaterials. *Rsc Advances*, 2014. 4(87): p. 47031-47038.
- [30] Shao, Z., et al., The effect of metal ions on photocatalytic performance based on an isostructural framework. *Dalton Transactions*, 2015. 44(28): p. 12832-12838.
- [31] Subramanian, M. and A. Kannan, Effect of dissolved oxygen concentration and light intensity on photocatalytic degradation of phenol. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008. 25: p. 1300-1308.
- [32] Costacurta, S., et al., Influence of temperature on the photocatalytic activity of sol–gel TiO_2 films. *ACS applied materials & interfaces*, 2010. 2(5): p. 1294-1298.
- [33] Francisco, A.R., J.E.S. Paterniani, and A.Y. Kuwakino, Application of heterogeneous photocatalysis solar and artificial for removal of ammonia nitrogen and total phosphorus in sanitary waste water; Aplicacao da fotocatalise heterogenea solar na remocao de nitrogenio amoniacal e fosforo total em esgoto sanitario. 2010.
- [34] Smith, S.E. and D.J. Read, *Mycorrhizal symbiosis*. 2010: Academic press.
- [35] Bâ, A., et al., Les champignons ectomycorhiziens des arbres forestiers en Afrique de l'Ouest: méthodes d'étude, diversité, écologie, utilisation en foresterie et comestibilité. 2011: IRD Editions.

- [36] Prasad, R., A.K. Jha, and K. Prasad, Exploring the realms of nature for nanosynthesis. 2018: Springer.
- [37] El Enshasy, H.A., et al., Medical and cosmetic applications of fungal nanotechnology: production, characterization, and bioactivity. Fungal nanobionics: Principles and applications, 2018: p. 21-59.
- [38] Dufresne, P. and S. Guy, Identification des champignons d'importance médicale. Institut National de santé publique. Québec, 2018: p. 1-64
- .
- [39] Guinberteau, J. and R. Courtecuisse, Diversité des champignons (surtout mycorhiziens) dans les écosystèmes forestiers actuels. Revue forestière française, 1997. 49(sp): p. 25-39.
- [40] Mansouri, L., Etude des effets des facteurs biotiques et abiotiques sur la nodulation chez le haricot (*Phaseolus vulgaris* L.). Thèse de doctorat, Université de Batna 1 2021.

CHAPITRE 2

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente les produits chimiques, les dispositifs expérimentaux, les différentes méthodes d'analyse, les procédures expérimentales de synthèse des photocatalyseurs de type Pérovskite.

I. Les produits chimiques utilisés :

1. Produits :

Au cours de cette étude, divers réactifs chimiques ont été requis, comme indiqué dans le tableau ci-dessous (Tableau 6). Principalement, les composés modèles sont des réactifs utilisés dans diverses applications, des acides et des bases pour ajuster et réguler le pH, ainsi que des réactifs utilisés pour le dosage lors de la préparation du Sol-gel.

La solution est préparée à partir d'eau distillée dont le pH est de 6,0 et sa conductivité électrique est de $6,0\mu\text{S}/\text{cm}$. Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques de tous les produits chimiques utilisés lors de notre travail :

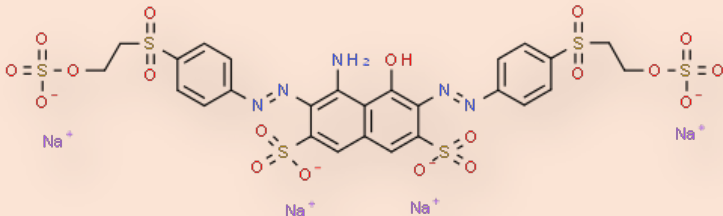
Tableau 6 : Produits et réactifs utilisés

Produit(s)	Formule brute	Pureté (%)	Provenance
Réactif black 5 (RB5)	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$	90%	Sigma-Aldrich
Nitrate de Zinc hexa-hydraté (précurseur)	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4	95-97%	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	Fluka
Acide Chlorhydrique	HCl	98%	Fluka
Méthanol	CH_4O	99,99%	Riedel-de Haen

2. Polluant : Réactive Black 5

Dans notre travail, nous avons utilisé un colorant synthétique industriel, spécialement conçu pour la teinture textile chimique. Le RB5, également appelé Réactive Black 5, est un composé de type diazoïque, c'est-à-dire qui présente deux fois la structure de l'azobenzène. Le tableau 7 présente les diverses caractéristiques physico-chimiques du colorant RB5.

Tableau 7 : Propriétés physico-chimique de RB5.

Formule brute	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Structure chimique du RB5	
Masse molaire	M= 991,82 g/mol
Type	diazoïque
Classe	acide
Nom systématique UPAC	4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[(E)-[4-(2-sulfonatooxyethylsulfonyl)phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulfonate
Température de fusion	>300 °C
Numéro de CAS	17095-24-8
Forme	Poudre noire

Synonymes	Remazol Black 5, Remazol Black B ;Diumir Black B, Cavalite Black B.
------------------	---

3. Préparation du photocatalyseur de ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI, très prometteur dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. Il se trouve dans multiples d'applications dont : l'industrie pour ses propriétés pigmentaires, photocatalytiques, piézo-électriques, antibactériennes et de varistance ; cet oxyde presque insoluble dans l'eau se présente comme une poudre blanche [43, 44].



Figure 5 : poudre d'oxyde de zinc commercialisé

Tableau 8 : propriétés physico-chimiques du ZnO.

Nom	Oxyde de zinc
Formule brute	ZnO
Apparence	Poudre blanche à jaune , inodore , cristaux hexagonaux
Synonymes	Blanc de zinc Monoxyde de zinc Blanc permanent

Masse molaire (g/mol)	81,38
Masse volumique (g/cm³)	5,6 pour le cristal hexagonal 5,47 pour le corps amorphe
Température de fusion (°C)	>1800 pour le corps amorphe moins stable 1975 pour le cristal
Solubilité	très faible, quasi nulle dans l'eau pure ² . Soluble dans l'acide acétique dilué
Bande interdite	3,437 eV (à 1,6 K), 3.37 (à 300 K)
Système cristallin	Hexagonal
Numéro de CAS	1314-13-2

3.1) Protocole de la synthèse :

Dans ce mémoire, nous avons réalisé la synthèse de l'oxyde de zinc par la méthode Sol-Gel en utilisant l'extrait de champignon et nous avons comparé son efficacité photocatalytique avec l'oxyde de zinc commercial. Le protocole de préparation du matériau synthétisé par la méthode Sol-Gel est le suivant :

3.2) Préparation de l'extrait des champignons :

En ce qui concerne cette étape, nous avons choisi d'utiliser le champignon comestible car il n'est pas toxique en comparaison avec les autres espèces. (Figure 6).

Afin de préparer le champignon, nous avons ajouté 20ml d'eau distillée dans 80ml de méthanol, sans le chauffer, puis nous l'avons laissé pendant une nuit complète (Figure 7).



Figure 6 : le champignon comestible utilisé



Figure 7 :infusion de champignon

3.3) Protocole de la synthèse verte :

La préparation de l'oxyde de zinc est effectuée en mélangeant 3,02g (0.01 mol/l) de nitrate de zinc hexa hydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) dissous dans 50ml d'eau distillée pendant 30 minutes à 25°C. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 10 ml de notre extrait de champignon préparé sous agitation à une température de 70°C pendant 6 heures. Finalement, un gel vert à jaune (Fluo) a été formé, comme illustré ci-dessous. Après 6 heures d'agitation, nous avons observé la formation d'un gel vert et nous l'avons placé dans l'étuve pour le sécher à une température de 80°C pendant une nuit. Après, le matériau synthétisé est calciné à une température de 500°C pendant deux heures.



Figure 8 : avant calcination.



Figure 9 :après calcination.

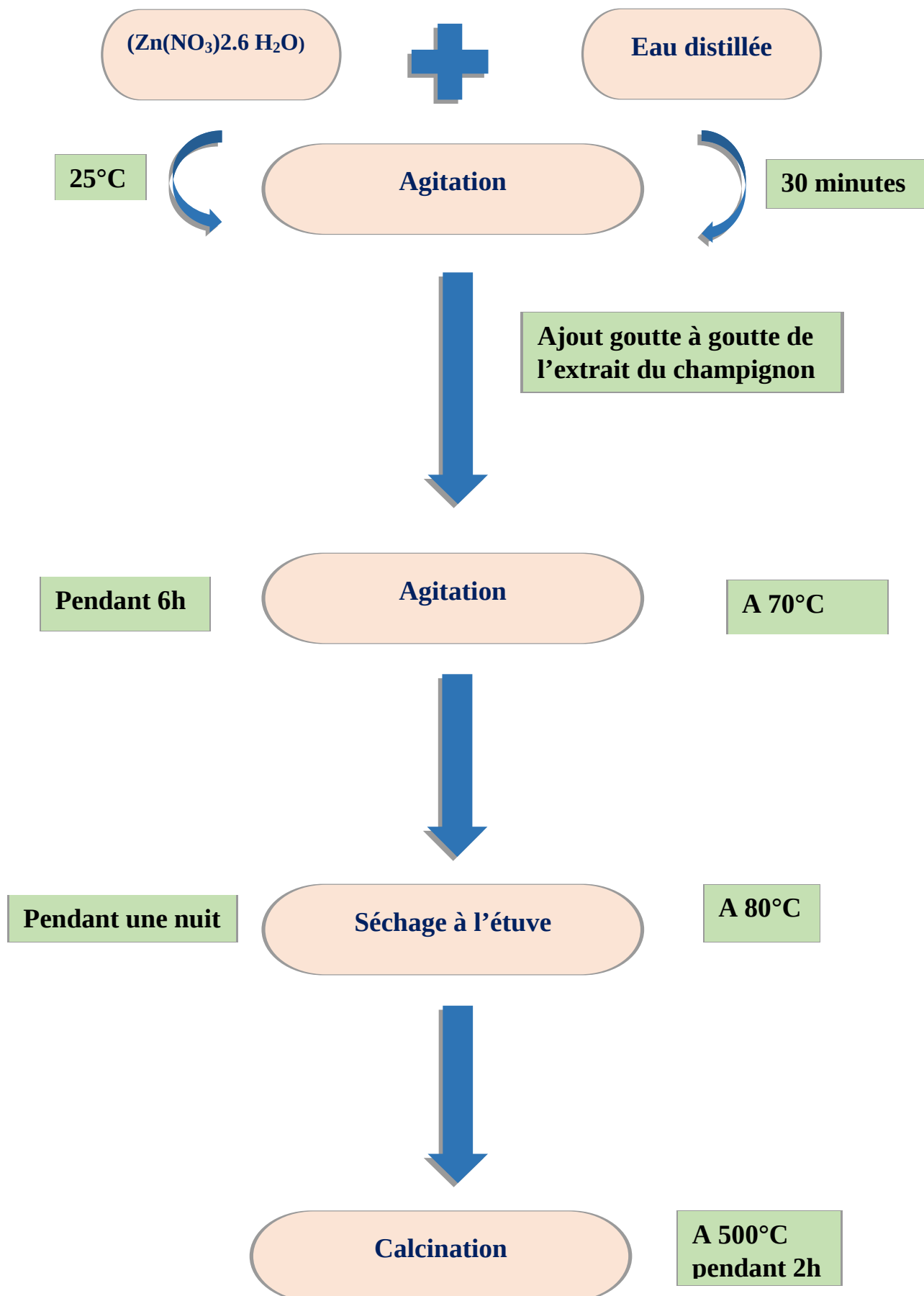


Figure 10 :organigramme expliquant notre synthèse verte par la voie Sol-Gel.

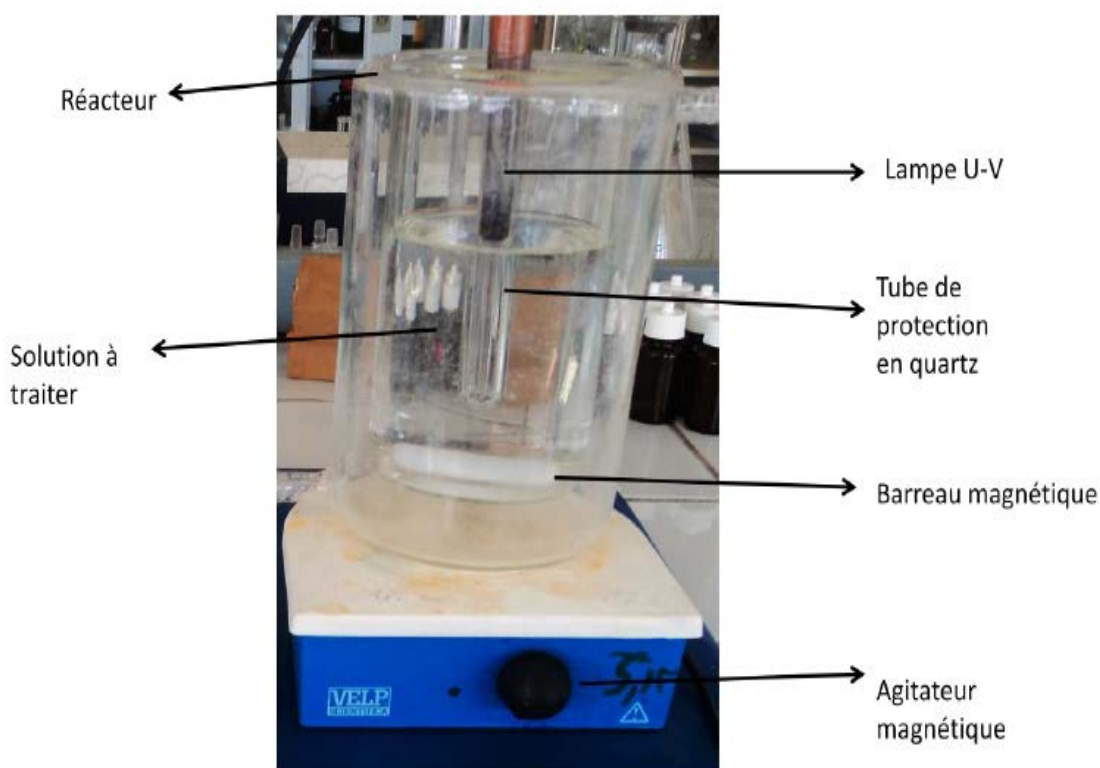
II. Dispositifs expérimentaux :

II.1. Photoréacteur et source d'irradiation :

a- Photoréacteur :

La dégradation photocatalytique de notre polluant organique (RB5) a été effectuée dans un réacteur cylindrique en pyrex de 500 ml d'une double enveloppe pour maintenir une température constante. On positionne le réacteur sur une plaque d'agitation magnétique et on homogénéise la solution de RB5 en utilisant un barreau magnétique. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV et pour avoir le maximum de rayonnement dans la solution qui est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

Le volume de traitement du polluant est de 500mL. Les échantillons ont été collectés régulièrement afin d'être analysés. Si la dégradation photocatalytique se produit, les échantillons prélevés sont centrifugés (à 5000 tours/mn pendant 10 minutes) afin de séparer les particules du



photocatalyseur de la solution.

Figure 11 : montage utilisé pour les dégradations photochimiques

b- la lampe :

L'illumination est fournie par une lampe à vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group type. La lampe possède une puissance nominale électrique de 25W. 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.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV et pour avoir le maximum de rayonnement dans la solution qui est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

III. Techniques d'analyses :

III.1. Spectrophotométrie UV/Visible :

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre **JENWAY 7300** représenté sur la **figure 15**.



Figure 12 : Spectrophotomètre

III.2. Diffraction des rayons X « DRX » :

La diffractométrie de rayons X est une technique physico-chimique employée afin d'étudier la composition des cristaux. La caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) est facilitée par cette technique. La spectroscopie de diffraction des rayons X joue un rôle crucial en identifiant le type de structure cristalline qui se forme lors de l'évolution du processus thermique. Il permet de souligner les évolutions qui peuvent

survenir sur les niveaux structuraux, en raison de la modification de certains paramètres internes (composition) ou externes (température).

III.3. Analyse microstructurale « MEB » :

La microscopie électronique est une méthode basée sur l'interaction entre les électrons et la matière. On utilise fréquemment la microscopie électronique à balayage pour étudier la texture des matériaux. Elle offre la possibilité de voir notamment les différences d'une poudre : la taille des grains et les agglomérations. En ce qui concerne les céramiques denses, elle offre également la possibilité de mesurer la structure des phases et des joints de grains, ainsi que la porosité et le degré de cohésion obtenus lors du frittage.

III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

L'objectif de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est de caractériser les matériaux préparés afin de déterminer la nature des fonctions chimiques présentes à la surface de chaque échantillon. Par l'analyse IRTF, ces fonctions vont donner naissance à des bandes d'absorption. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Perkin Elmer IRTF) a été utilisé pour enregistrer les spectres dans le domaine (4000 à 500 cm^{-1}). Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr ($0,2\text{g}$) avec faible quantité de poudre du matériau.

Références bibliographiques du chapitre 2 :

[43] Yamina GhozlaneHabba. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français.

[44] Stéphane Jobic (DR), Laurent Cario(DR) (Equipe PMN), Martine Bujoli-Doeuff (MC), Romain Gautier (CR), Camille Latouche (MC), Philippe Deniard (DR), Eric Faulques (DR), Congcong Shang (Postdoctorant, 2014-2017).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

&

DISCUSSIONS

1. Caractérisation du photocatalyseur préparé :

1.1. Caractérisation par l'analyse du DRX :

Les diffractogrammes de l'oxyde de zinc commercial et de l'oxyde de Zinc synthétisé sont présentés dans la figure. Il est évident que les pics (100), (002), (101), (102), (110), (131) et (200) concernant le matériau ZnO se trouvent respectivement aux angles 31.85° , 34.54° , 36.31° , 47.6° , 56.7° , 62.9° et 66.4° . On compare les emplacements des pics à ceux mentionnés dans la fiche JCPDS du ZnO de référence 89-1399 (Figure 2). L'analyse révèle qu'il n'y a qu'une seule phase d'oxyde de Zinc de forme hexagonale de type (Wurtzite). Ces résultats concordent parfaitement avec les conclusions de la littérature[57].

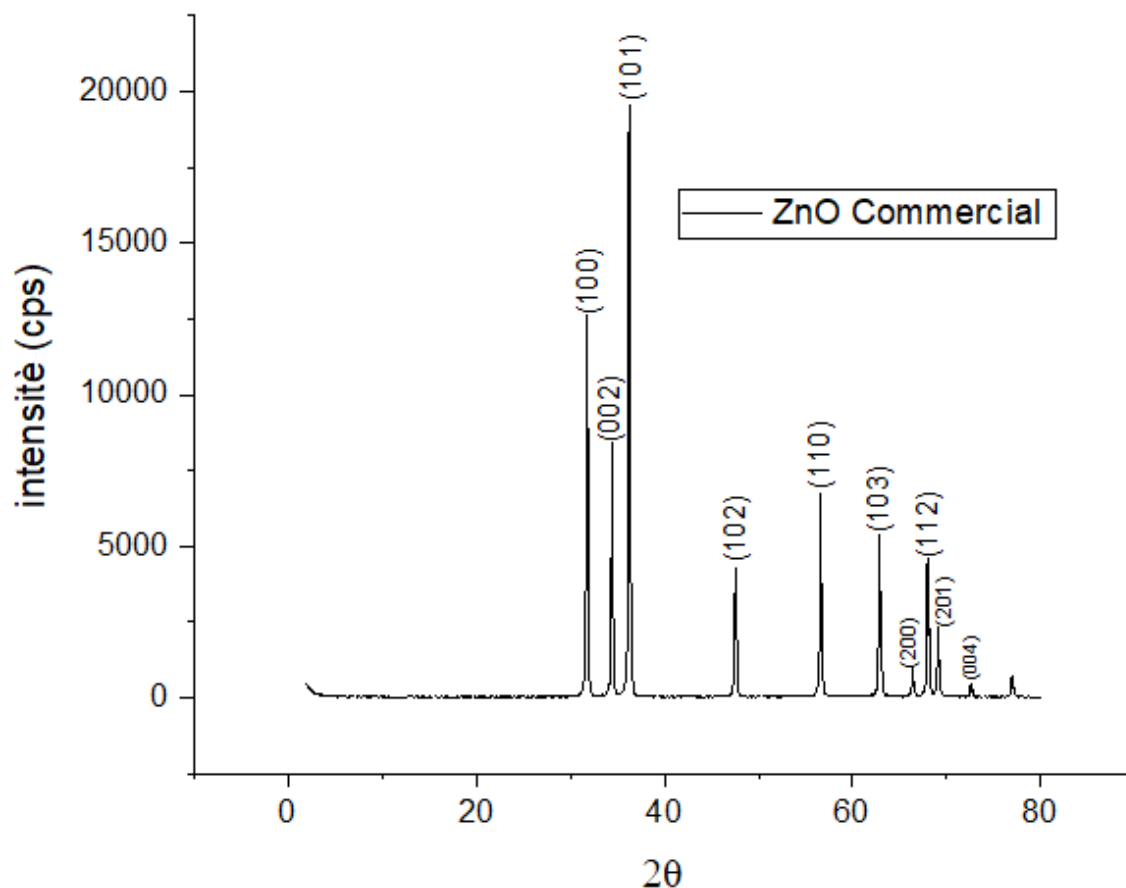


Figure 13 :Diffractogramme du photocatalyseur ZnO commercial

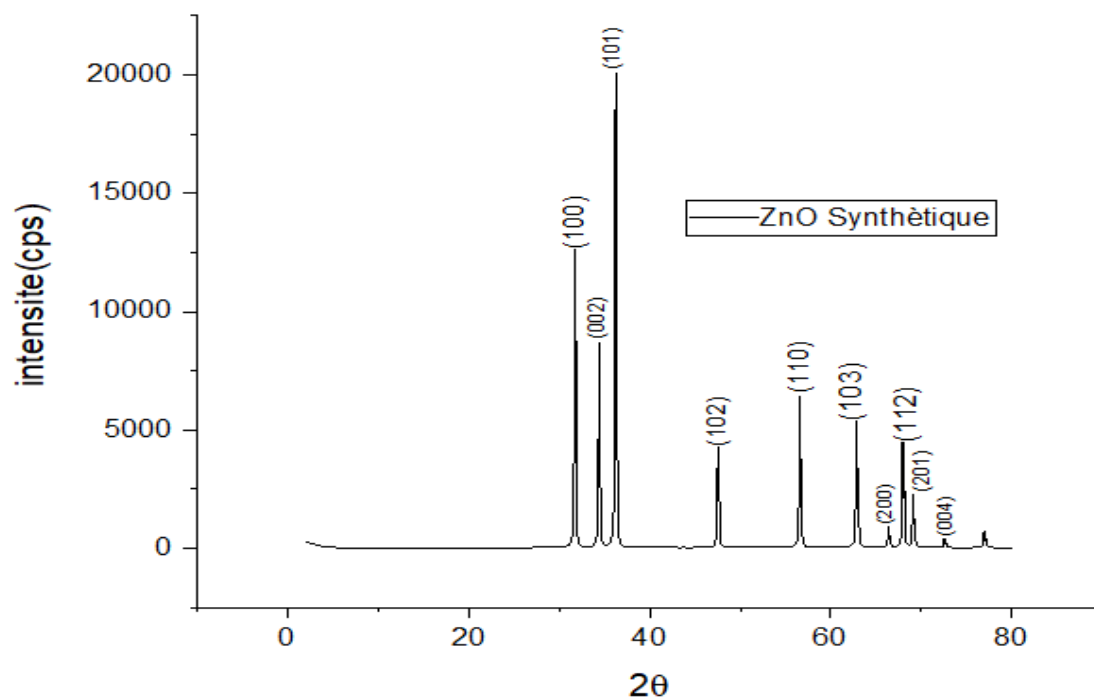


Figure 14 : Diffractogramme du photocatalyseur ZnO préparé par la méthode Sol-Gel.

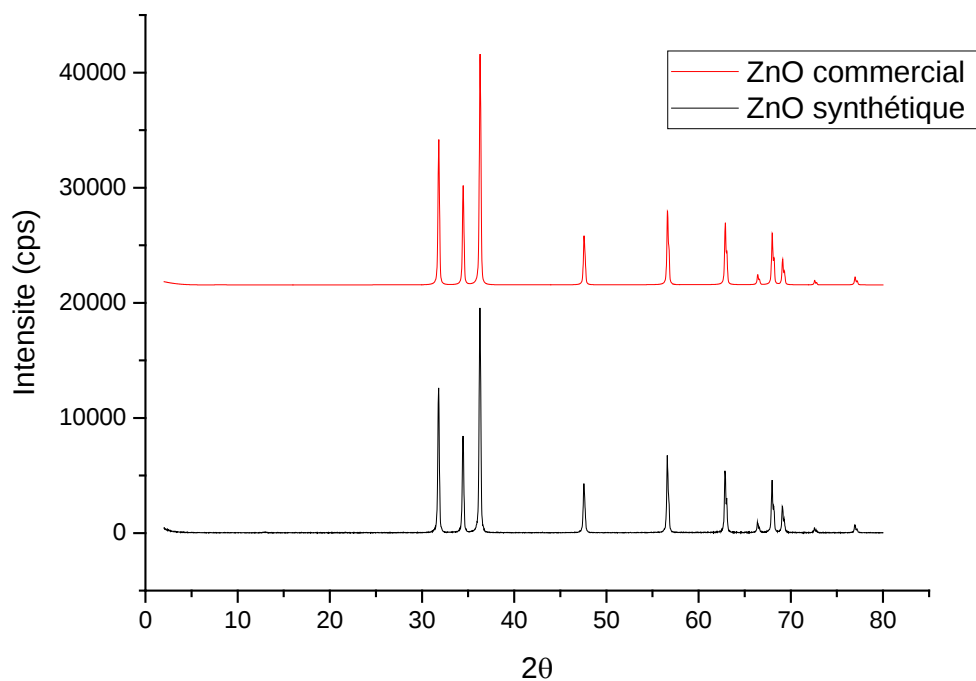


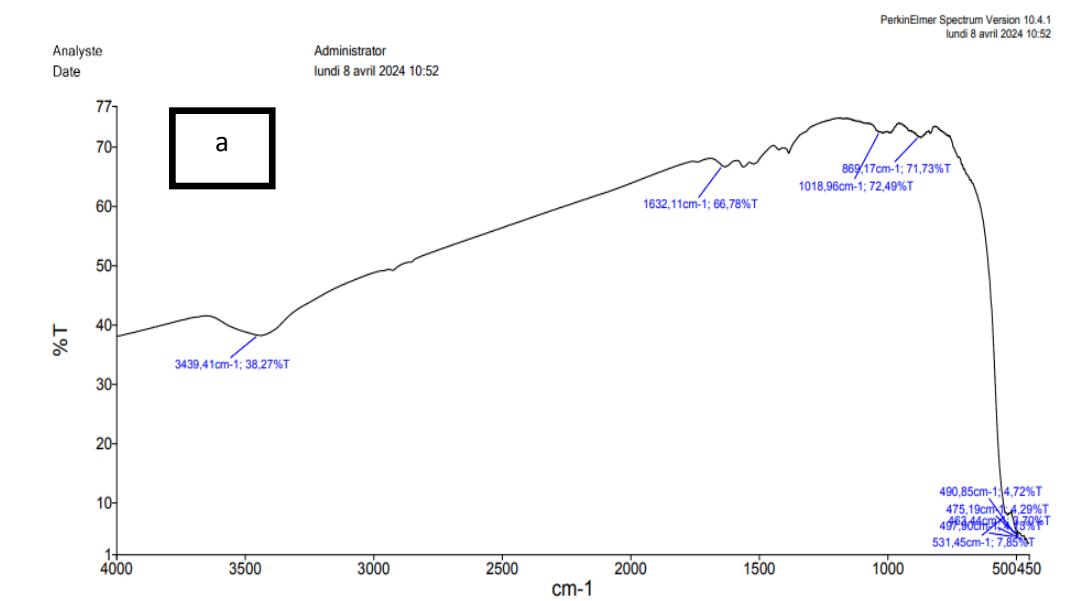
Figure 15 : Superposition des deux Diffractogramme du photocatalyseur ZnO préparé par la méthode Sol-Gel.

1.2. Analyse par l'infrarouge FT-IR :

Pour étudier les modes vibrationnels de l'échantillon, les spectres de transmittance FTIR du ZnO commercial et du ZnO synthétisé ont été réalisés dans la gamme de nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1} . L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. La figure 1 montre les spectres infrarouges des deux matériaux qui sont le ZnO Commercial et le ZnO Synthétique.

Comme le montre la figure 16, pour les deux spectres, des bandes ont été observées aux alentours de 3439, 2925, 2852, 2329, 1630, 1384, 1018 et 869 cm^{-1} [58].

Le mode d'étirement caractéristique de la liaison Zn-O se traduit par une bande de vibration proéminente dans les spectres FTIR de ZnO s'étendant de 400 cm^{-1} à 550 cm^{-1} . La bande large montre des résidus d'hydroxyle dus à l'humidité ambiante à 3439 cm^{-1} (étirement), 1384 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} (flexion). Les bandes à 512 cm^{-1} correspondent à la bande Zn-O [59].



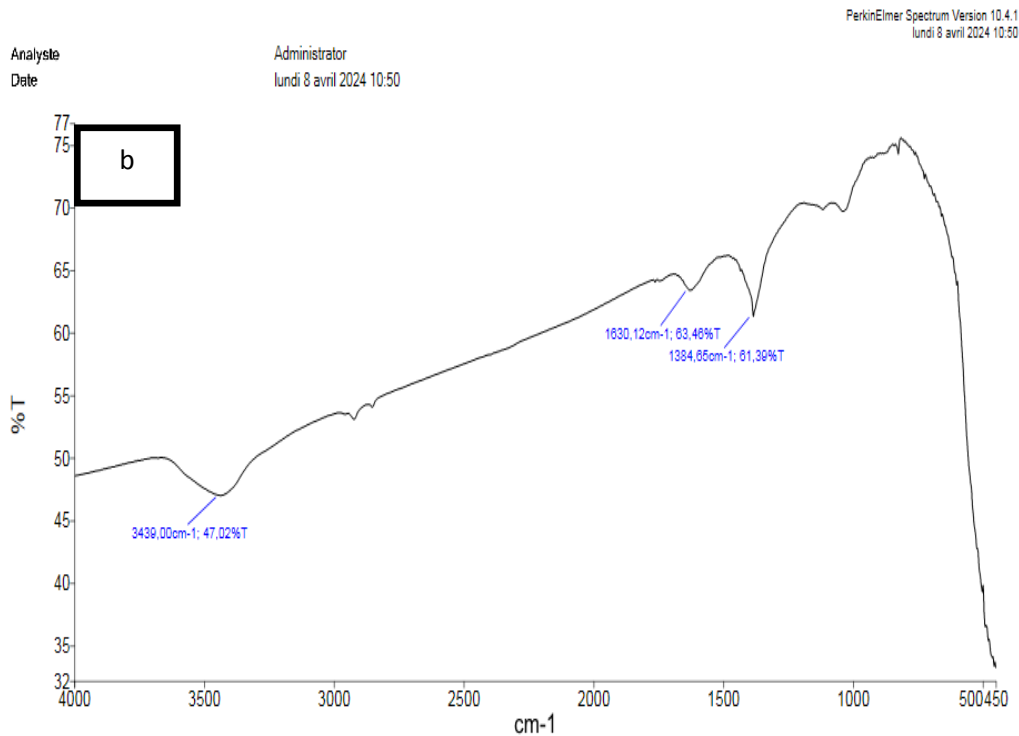
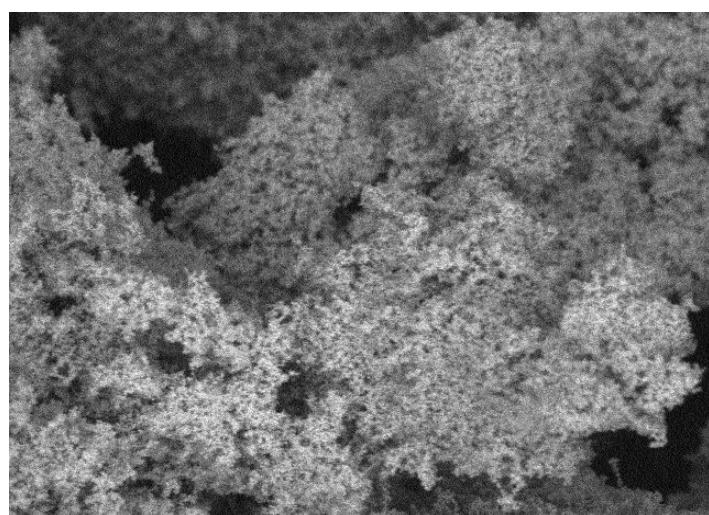


Figure 16 : Spectre IR des deux matériaux (a) ZnO_{comm} et (b) ZnO_{synth} préparé par la méthode Sol-Gel.

1.3.Caractérisation par MEB-EDX :

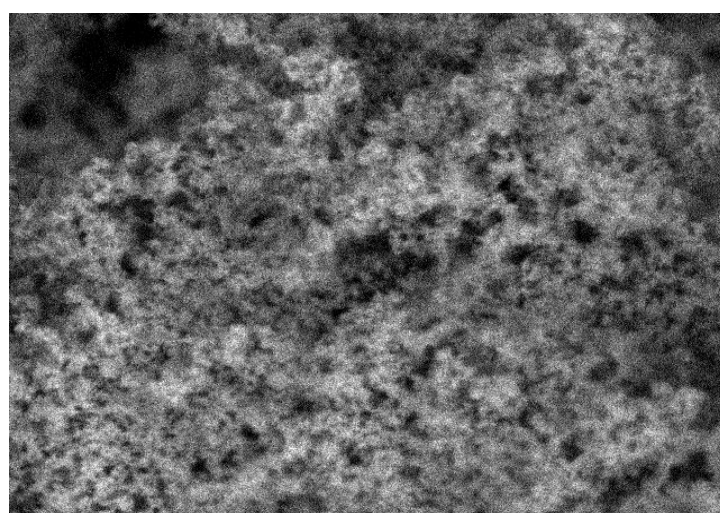
L'emploi du microscope électronique à balayage nous a permis d'obtenir plus de renseignements sur la structure et la morphologie de nos matériaux. Il est important de noter que la méthode de préparation a un impact important sur la composition du matériau. Selon les figures, les matériaux obtenus ont une structure cristalline.

Les deux matériaux avaient une forme compacte et une répartition inégale. Le résultat est confirmé par l'analyse EDS-X de la poudre (Figure 17 et 18), qui ne met en évidence que le pic des deux matériaux. Selon les deux illustrations, le zinc est visible.



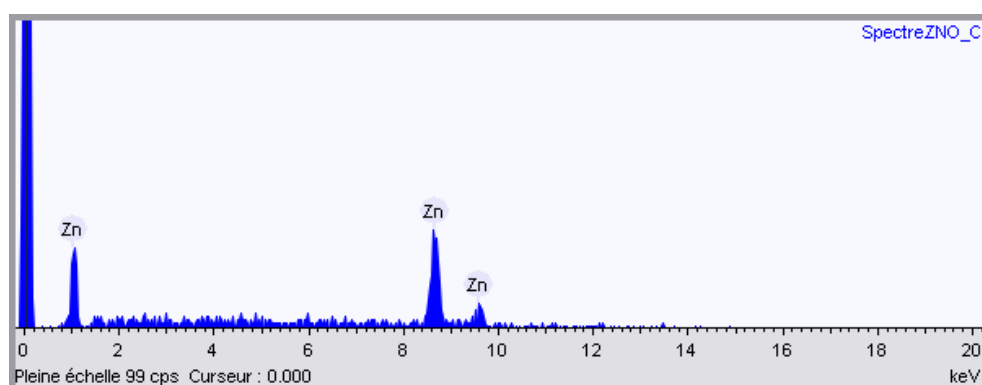
2024/03/27 13:02 D9.2 x1.0k 100 um

TM1000-FS_Univ-TLEMCEN



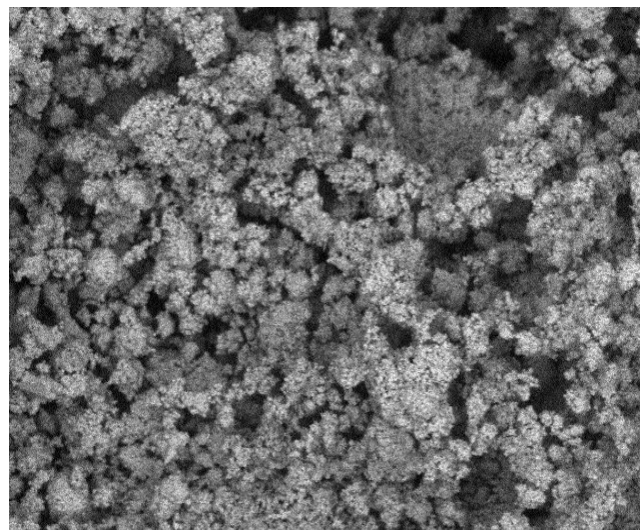
2024/03/27 13:05 D9.2 x3.0k 30 um

TM1000-FS_Univ-TLEMCEN

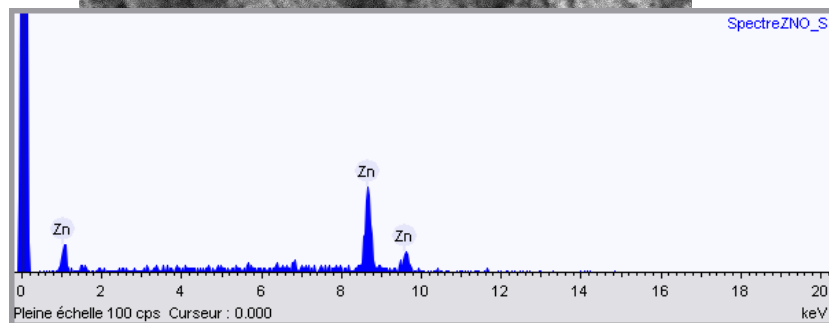
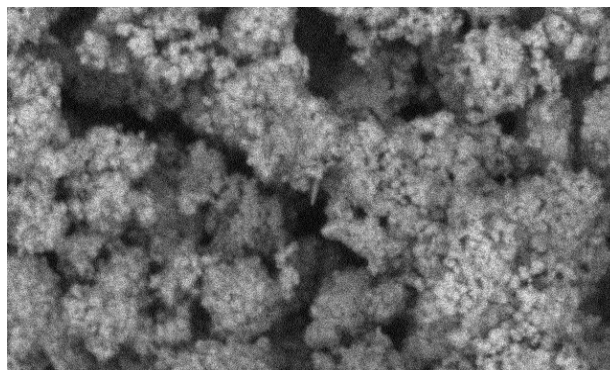


Elément	% massique
Zinc	100.0

Figure 17 : Micrographies MEB/EDX du matériau ZnO_{comm}



TM1000-FS_Univ-TLEMCEN



Résumé des résultats

Elément	% massique
Zinc	100.0

Figure 18 : Micrographies MEB/EDX du matériau ZnO_{synth}

1.4.Caractérisation par l'UV solide :

L'UV solide du ZnO commercial et du ZnO Synthétique se réfère à la bande interdite du matériau ZnO sous forme solide. Cette bande interdite correspond à l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. En d'autres termes, c'est l'énergie qui sépare les niveaux d'énergie occupés des niveaux d'énergie vides dans le matériau. Pour déterminer le gap du matériau, il faudrait identifier la longueur d'onde à laquelle l'absorption commence à augmenter brusquement cette longueur d'onde correspond à l'énergie du gap du ZnO

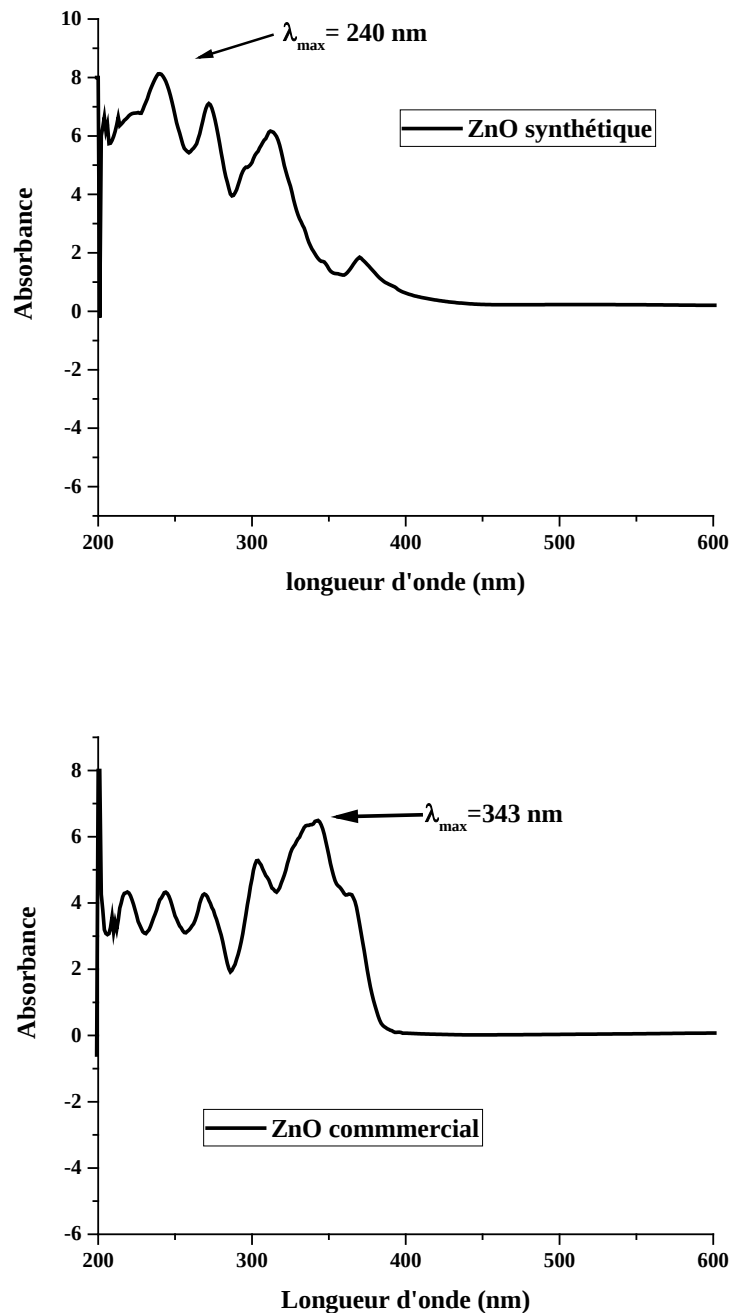


Figure 19: Spectre de l'absorbance du photocatalyseur ZnO synthétique et commercial.

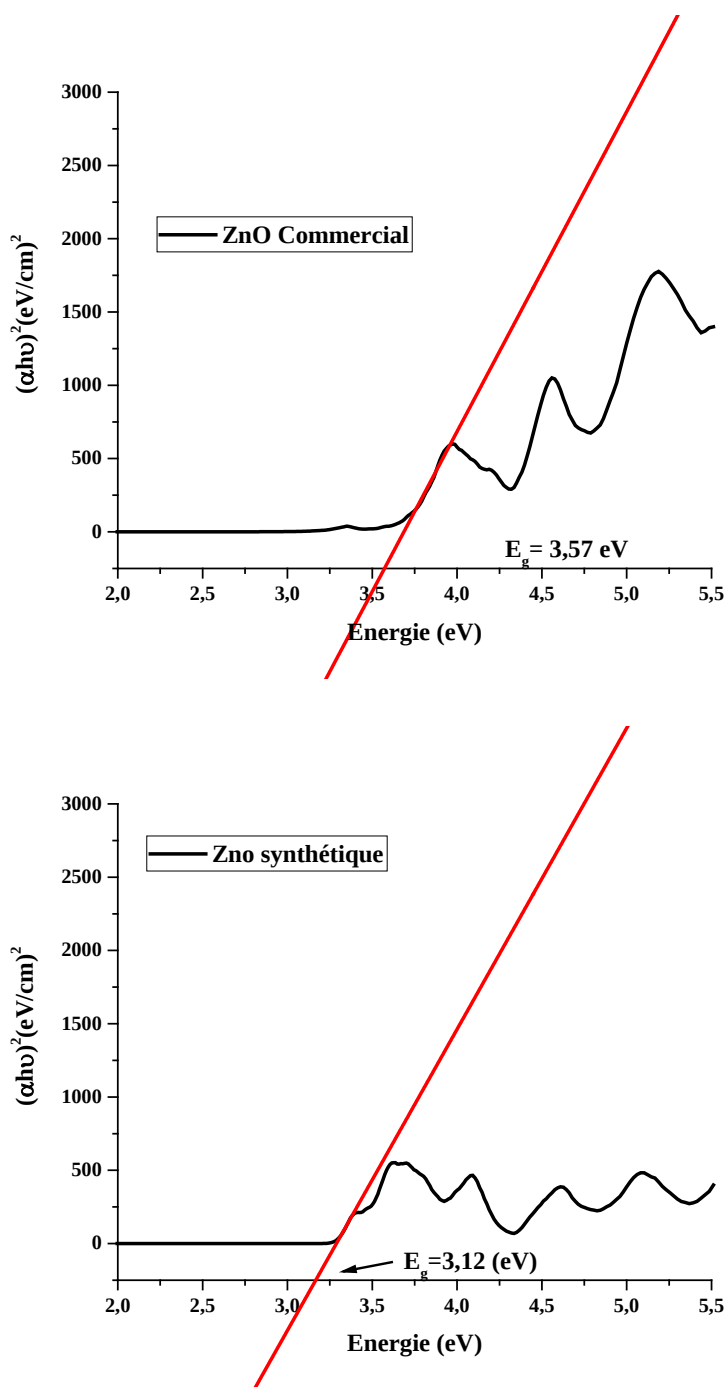


Figure 20 : Détermination graphique de l'énergie de gap du photocatalyseur ZnO commercial et synthétique

La figure 19 montre que les valeurs d'absorbance des matériaux de ZnO commercial et synthétique se situent aux longueurs d'onde 343 et 240 nm, se qui montre que l'absorbance des particules de ZnO se situe dans la région ultraviolette et est en accord avec les recherches effectuées par qui ont montré que les nanoparticules de ZnO avaient des valeurs d'absorbance à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm [59]. Cette condition est causée par l'absorption du

semi-conducteur ZnO lorsque les électrons se déplacent de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB).

Sur la base des données des mesures UV-Vis obtenues, ces données sont utilisées pour déterminer la valeur de la bande interdite des particule de ZnO à l'aide de la méthode du diagramme de Tauc, comme indiqué dans les équations (1) et (2).

$$E_g = \frac{h\nu}{\lambda} \quad (1)$$

$$\alpha h\nu = (2,303 \times A \times h\nu)^n \quad (2)$$

Avec :

h : la constante de Planck,

λ : la longueur d'onde,

α : est le coefficient d'absorption,

A : est la constante proportionnelle,

E_g est l'énergie de la bande interdite.

n :indique la nature de la transition électronique. Si l'échantillon utilisé est une bande interdite directe, alors $n=1/2$ tandis que le modèle, qui est une bande interdite indirecte, a une valeur de $n=2$. Parce que l'échantillon utilisé est une bande interdite indirecte, alors $n=2$. Ensuite, la relation entre $h\nu$ et $(\alpha h\nu)^2$ sera tracée. La valeur de la bande interdite est sur l'axe des x. La comparaison des des valeurs de bande interdite entre ZnO commercial et ZnO synthétique est présentée dans la figure 20.

D'après le graphique de la figure 20, la valeur de la bande interdite pour le ZnO commercial est de 3,57 eV, et pour le ZnO commercial est de 3,12 eV.

1.5. Analyse thermogravimétrie :

a. ZnO Commercial :

Le thermogramme de l'oxyde de zinc commercial calciné à 500°C est illustré dans la figure. En premier lieu, il présente une légère diminution de masse de 1,4 % à 100°C, ce qui correspond à la diminution des groupements oxygénés ainsi qu'à une diminution des molécules d'eau adsorbées. Le ZnO ne perd pas de masse significative entre 100°C et 300°C, il reste stable dans cette plage de température.

De 300 à 500°C, on observe une diminution graduelle de la masse d'environ 1-2% en raison de la désorption d'espèces chimisorbées telles que les carbonates ou les hydroxydes à la surface du ZnO. Le ZnO reste stable au-delà de 500°C et ne se décompose pas thermiquement jusqu'à sa température de fusion, qui est d'environ 1975°C. Il n'y a donc pas d'augmentation de masse dans cette plage de température.

Deux zones principales de perte de masse sont donc représentées dans la courbe ATG entre la température ambiante et 500°C, correspondant à l'élimination de l'eau et des espèces adsorbées en surface. Le ZnO commercial ne se décompose pas thermiquement au-delà de 500°C.

En bref, l'étude thermogravimétrique du ZnO commercial démontre sa résistance thermique jusqu'à sa température de fusion, avec des pertes de masse modérées à basse température causées par l'élimination de l'eau et des impuretés de surface. La structure cristalline de Wurtzite du ZnO est conservée dans toute la plage de température étudiée.

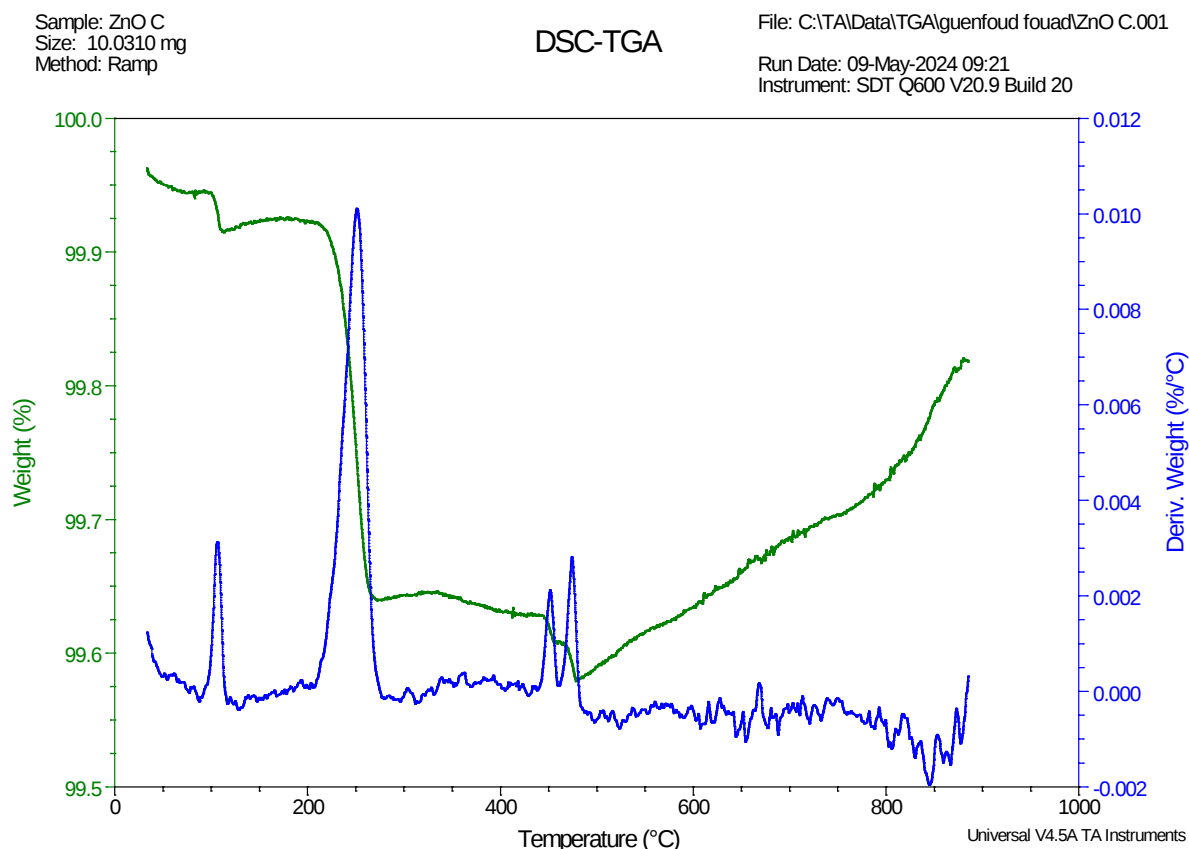


Figure 21 :Diagramme ATG-DSC du matériau ZnO commercial

b. ZnO synthétique :

La figure montre le thermogramme de l'oxyde de zinc synthétique par la méthode Sol-Gel est calciné à 500°C. Ce dernier montre aucune perte de masse il reste stable dans l'intervalle de température (100-300°C).

de 300°C à 600°C on observe une perte de masselégère du ZnO Synthétique.

Au-delà du 600°C on aura la perte de 1% ou 2% à partir de là le ZnO synthétique commence à se décomposer petit à petit avec les résidus.

L'analyse thermogravimétrique permet de caractériser la pureté du ZnO synthétique et d'identifier d'éventuelles phases secondaires ou impuretés résiduelles. Elle renseigne aussi sur les conditions optimales de traitement thermique post-synthèse.

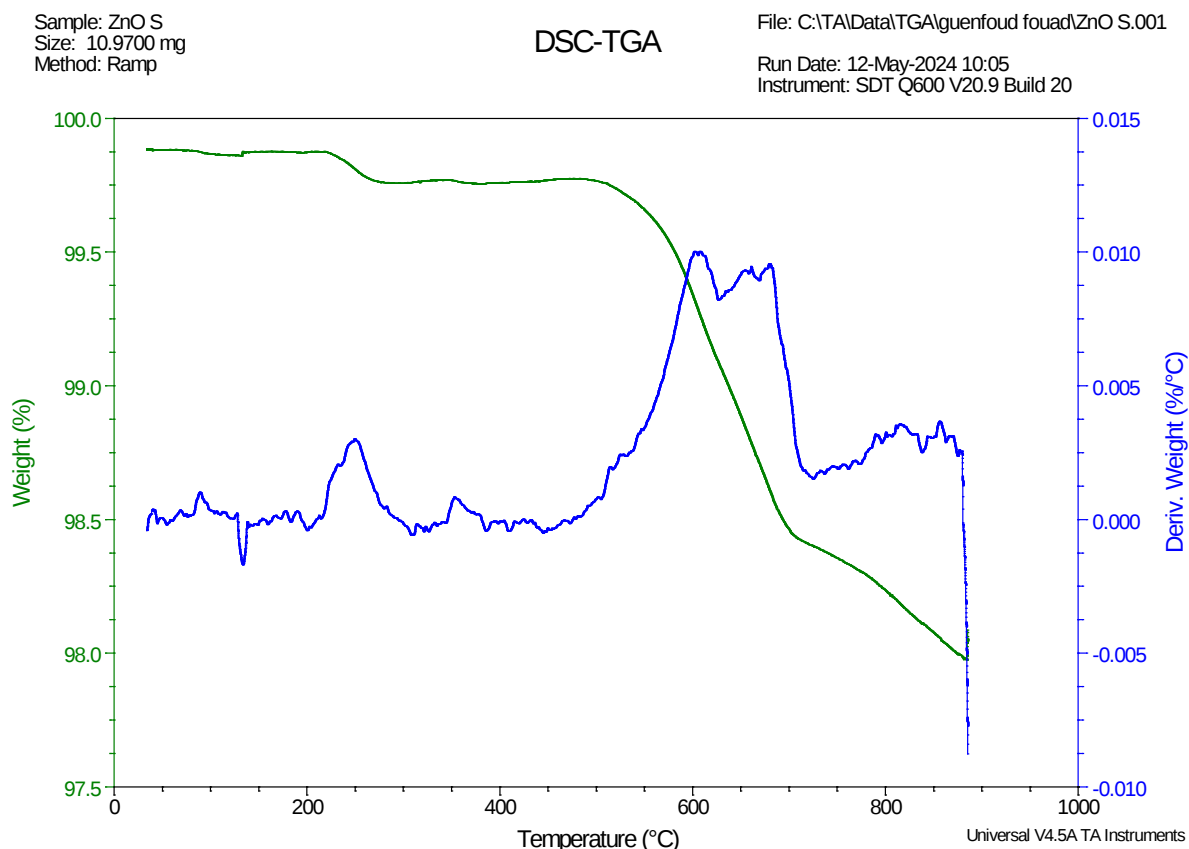


Figure 22 : Diagramme ATG-DSC du matériau ZnO synthétique

1.6.Détermination du point zéro charge (PZC) de ZnO Commercial et ZnO Synthétique :

Afin de comprendre les caractéristiques photocatalytiques de nos matériaux, il est pertinent de connaître le point zéro charge, qui correspond à l'équilibre entre les charges positives et négatives présentes à la surface du matériau.

Ce potentiel de charges à la surface peut être modifié par la présence des ions HO^- et H^+ dans la solution. Il est nécessaire de distinguer le point zéro charge du point isoélectrique, le point isoélectrique.

Les charges de la surface externe des particules sont représentées par l'isoélectrique (PIE), tandis que le point zéro charge (PZC) varie en fonction de la charge nette de la surface totale (interne et externe) [58], Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer le point zérocharge en fonction de l'électrolyte utilisé. Dans notre recherche, une solution de NaCl a été utilisée.

La mesure du point zéro charge est effectuée en titrant le pH de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01 M) versée dans divers Erlenmeyers. On ajustera le pH de la solution dans les erlenmeyers en ajoutant des valeurs allant de 4 à 12.

Un mélange de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M). Ensuite, on ajoute une quantité de 50 mg d'adsorbant dans chaque fiole et on mesure le pH final après 24 heures. Le point d'intersection entre la courbe $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ et la droite ($\Delta\text{pH} = 0$) est appelé pH_{pzc} .

Les résultats obtenus du ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$ de différents échantillons sont représentés sur les figures 22 et 23.

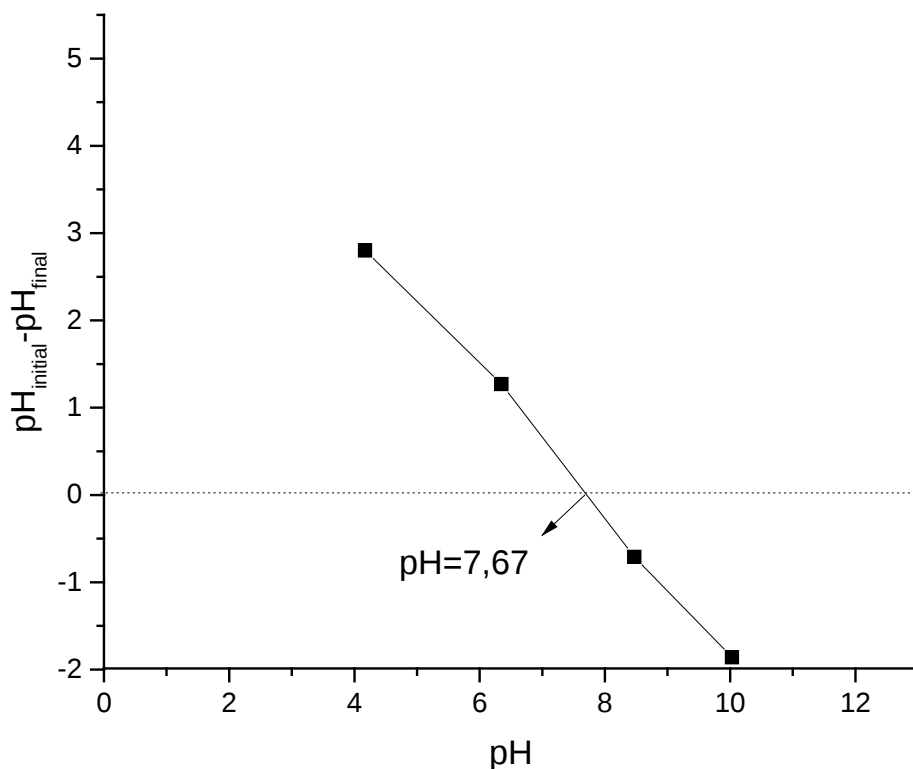


Figure 23 : le pH_{pzc} du ZnO Synthétique

Le pH_{pzc} du ZnO Synthétique est de 7.67

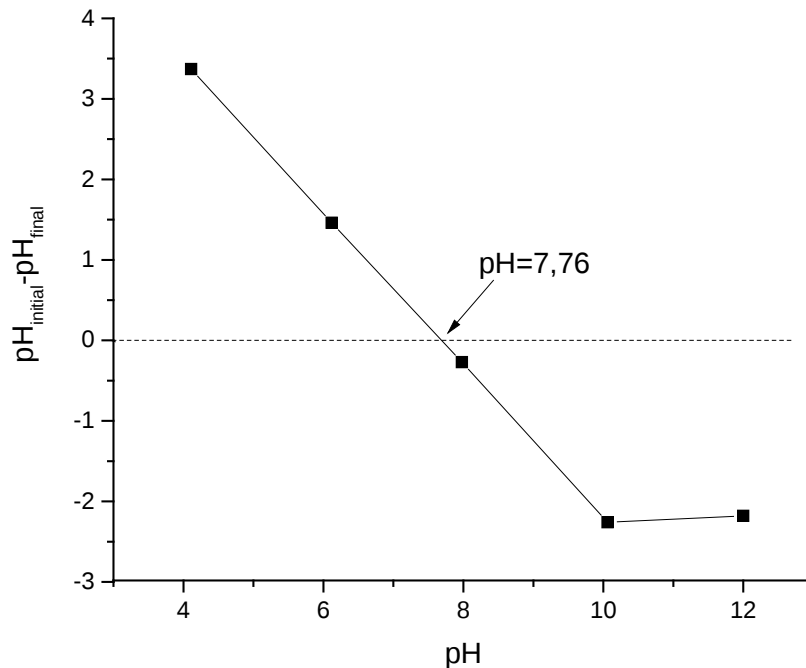
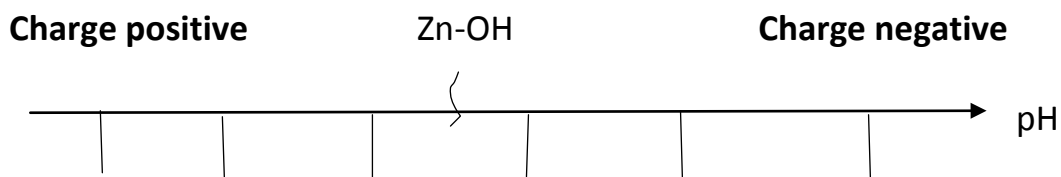


Figure 24 : Détermination de point zéro charge PZC du ZnO Commercial

Pour le pH_{pzc} du ZnO Commercial est de 7.76

On peut dire que la surface est chargée positivement aux pH inférieurs pH_{PZC} , alors qu'à des pH supérieurs à cette valeur, la surface est anionique [59 , 60]

Le diagramme de Pzc pour les deux ZnO



$\text{PH}_{\text{pzc}}=7.7$

2. Etude de l'activité photocatalytique des oxydes préparés :

2.1.Spectre UV-Visible du réactive black 5 (RB5) :

La figure 25 montre un spectre UV-Vis typique enregistré pour 50ppm de colorant RB5 dans à pH libre est de 6,0. Les trois bandes principales observées à 327, 392 et 597 nm pourraient être

attribuées aux centres aromatiques et aux groupes azoïques présents dans la structure de la molécule. La bande la plus intense correspond à la bande d'absorption maximale où le suivi de la dégradation photocatalytique du colorant se fait à cette bande. [61]

La première bande se manifeste à 327nm, dans le domaine UV, tandis que les deux autres, situées dans le domaine visible, se manifestent à 392nm et 597nm. La première bande correspond à la transition entre π et π^* , tandis que les deux autres représentent la transition entre n et π^* [61]

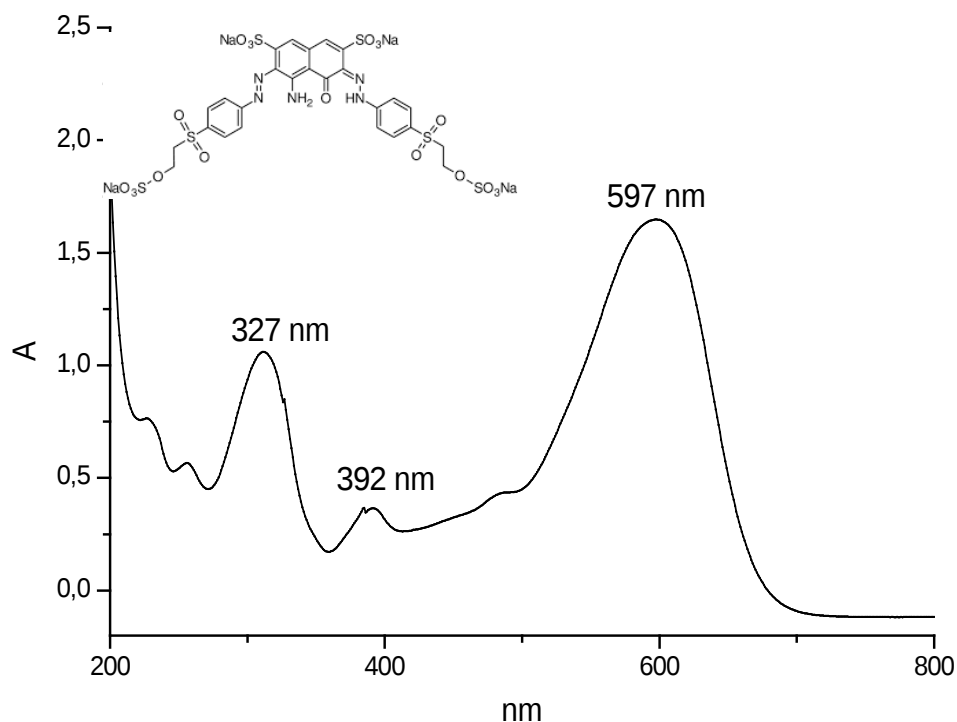


Figure 25 : Spectre UV-Visible de RB5

2.2.Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Le colorant RB5 absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max}=597$ nm) en solution aqueuse. Nous avons mesuré l'absorbance de plusieurs solutions du RB5 à des concentrations connues (5, 10, 20, 40, 60, 80,100 mg/L) pour vérifier la loi de BEER-LAMBERT. Les résultats sont illustrés sur la figure

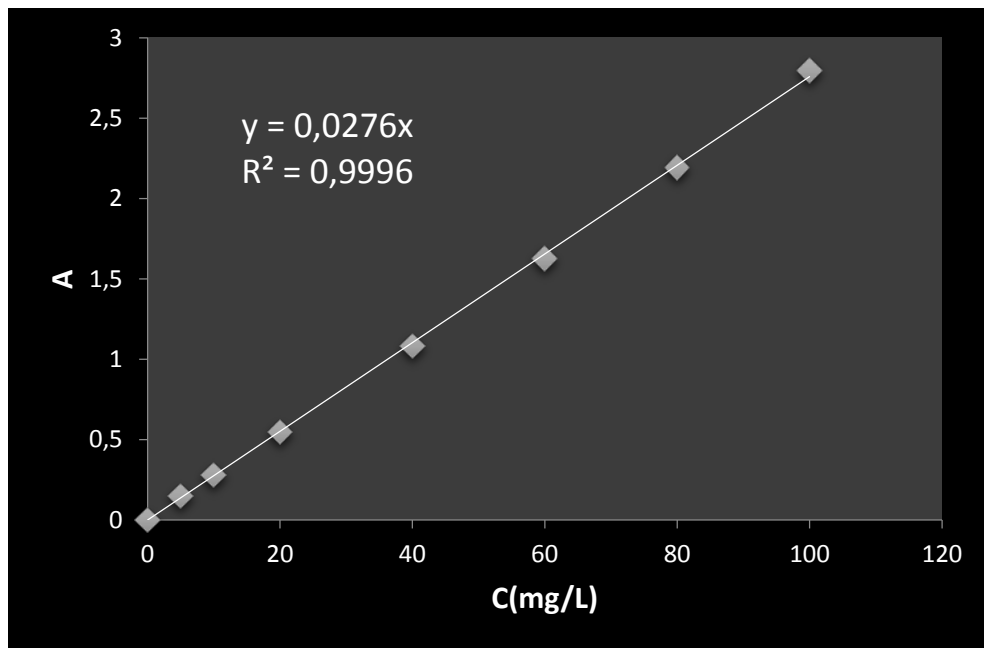


Figure 26 : Courbe d'étalonnage du RB5

Selon la figure, il est évident que la courbe est droite, avec un coefficient de corrélation de 0,999, ce qui indique un ajustement linéaire satisfaisant avec une pente de 0.027. Cela nous permet de conclure que la loi de BEER-LAMBERT est validée dans ce domaine de concentrations, ce qui permet de relier la concentration à l'absorbance en utilisant les relations suivantes :

$$\text{À } t=0, \text{ on a : } A_0 = \epsilon l C_0$$

$$\text{À un temps } t, \text{ on a : } A = \epsilon l C$$

$$\text{En faisant le rapport on obtient } A/A_0 = C/C_0$$

Avec C/C_0 représentent la quantité de polluant restant en solution

2.3. Photolyse directe du RB5

a. Influence de la longueur d'onde d'irradiation :

Pour étudier l'effet de la longueur d'onde des radiations UV, nous avons irradié la solution du colorant à deux lampes UV à 254 nm et à 365 nm. Nous avons également employé une Lampe LED de 25W

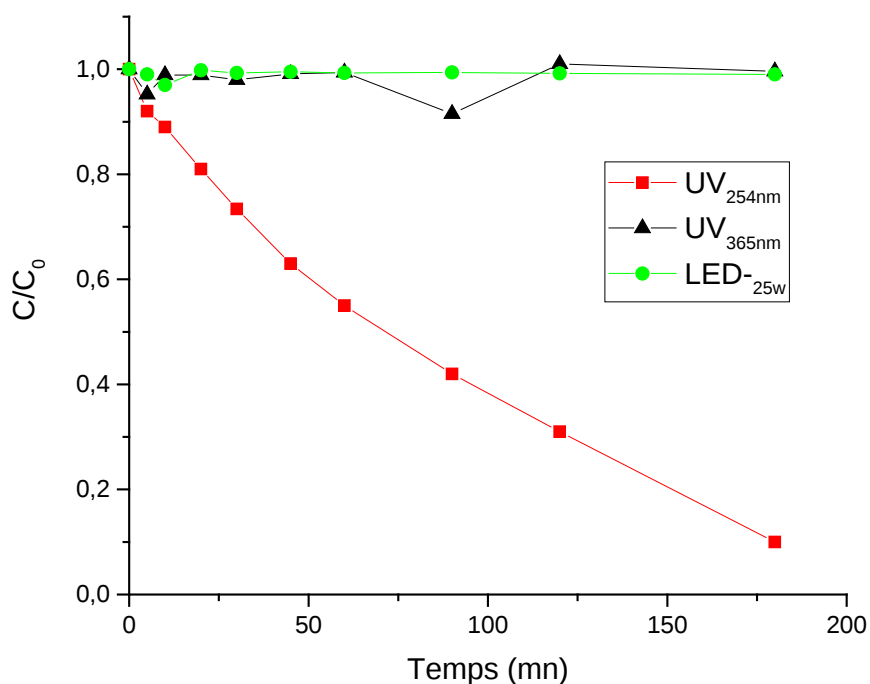


Figure 27 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du RB5

(Conditions Opératoires : [RB5] =50 mg/L, $V_{\text{solution}}=500\text{mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}}=6.02$)

Tableau 9 : Rendement de dégradation photolytique de RB5

Lampe UV (nm)	254nm	365nm	LED
Rendement de dégradation	90%	3%	1%

Selon la **Figure 27** et le **tableau 9**, on constate qu'aucune détérioration n'est observée lorsque la solution du colorant RB5 est irradiée par une lampe de longueur d'onde de 365 nm et un LED. Cela pourrait être dû au flux photonique incident émis par les lampes à 254 nm, qui est plus énergétique que celui émis à 365 nm, et au coefficient d'absorption molaire [62].

2.4.La photocatalyse du RB5 :

a) Influence de l'énergie des radiations :

Afin d'analyser la dégradation photochimique de RB5 par les deux oxydes ZnO Commercial et ZnO Synthétique, Ce dernier a été préparé par la méthode sol-gel et calciné à 500°C pendant 2 heures, nous avons utilisé 500 mL de RB5 avec quelques mg de matériau. Avant les analyses spectrophotométriques, une centrifugation a été réalisée afin de garantir la séparation de la solution hétérogène.

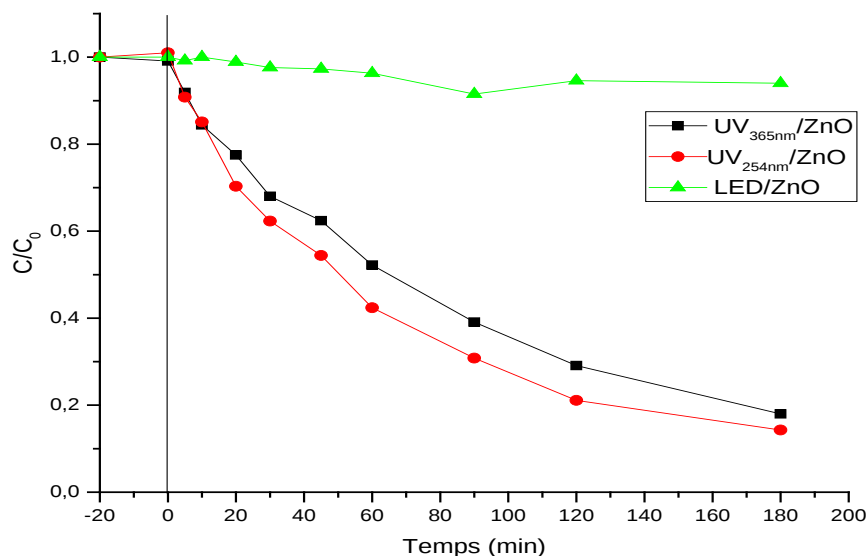


Figure 28 : Influence de la longueur d'onde dans la dégradation photocatalytique du RB 5 par le photocatalyseur qui est le ZnO Commercial

(Conditions Opératoires : [RB5] =50 mg/L, V_{solution} =500mL, pH_{libre} =6.02, [ZnO Commercial] =0.5g/l)

Tableau 10 : Rendement de dégradation photocatalytique de RB5

Lampe UV (nm)	254nm	365nm	LED
Rendement	86.7%	81.1%	6%
PH(Final)	7.05	7.23	8.86

Si l'on utilise l'irradiation UV_{254nm}, on constate selon le graphique obtenu une dégradation plus efficace avec un rendement de 86,7%, tandis qu'elle est moins importante avec les irradiations de 365 nm (81,1%) et encore plus faible avec le LED (6%).

b) Comparaison de la lampe UV_{365nm} et LED avec le ZnO Synthétique :

Nous avons réalisé des analyses pour faire une comparaison des deux résultats trouvés sous PH libre et avec une concentration du photocatalyseur de :

[ZnO Synthétique] =0.5g/l

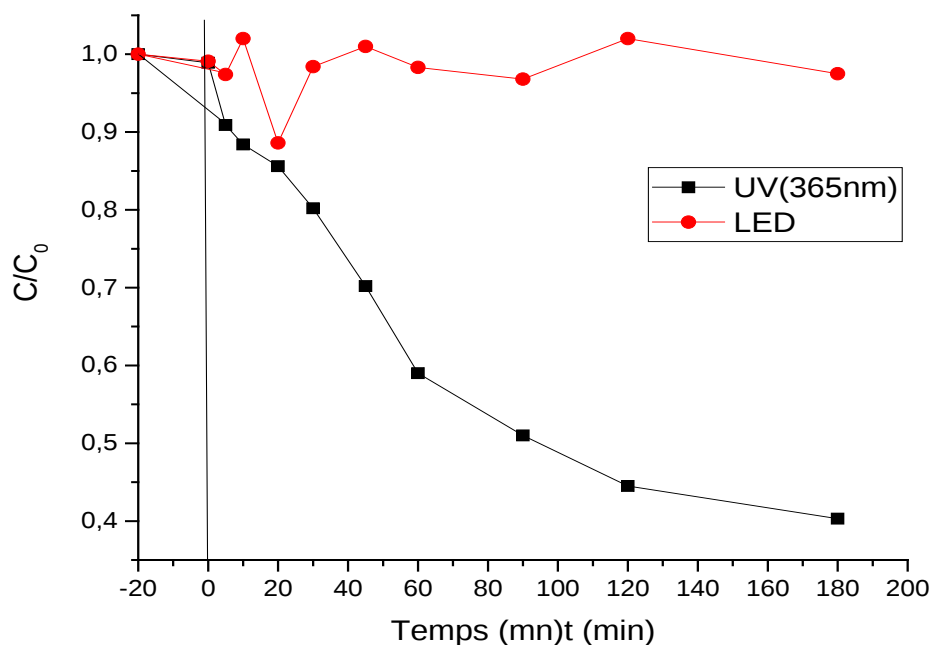


Figure 29 : ZnO Synthétique avec comparaison LED et UV_{365nm}

(Conditions Opératoires : [RB5] =50 mg/l, [ZnO Synthétique] =0.5g/l, V_{solution} =500mL,
pH_{libre}=6.02)

Tableau 11 : Rendement de dégradation avec le nouveau matériau qui est le ZnO Synthétique

Lampes UV	365 nm	LED
Rendement	60%	2.5%
pH (final)	7.12	7.73

En faisant la comparaison entre les deux résultats, on a constaté que le LED n'a pratiquement donné aucun résultat en raison de sa non compatibilité avec le nouveau matériau ce qui n'est pas le cas de la lampe UV_{365nm}

c) Effet du pH initial :

L'un des paramètres les plus performants dans les processus photocatalytiques est le pH initial de la solution, qui a un impact sur la dégradation des composés colorants en modifiant les

caractéristiques de la charge électrique de surface du catalyseur et en déterminant l'état d'ionisation de la surface du catalyseur[60].

On a étudié l'impact du pH sur la photocatalyse de RB5 (50 mg/L) en utilisant un photocatalyseur constant (1 g/L) en changeant le pH initial de la solution de 3 à 10 par un pas de 1. En analysant la figure 2, on peut observer une augmentation de l'efficacité de dégradation du RB5 en augmentant le pH initial de 3 à 10. Les solutions d'acide sulfurique et de soude concentrée ont été ajoutées pour ajuster le pH initial de la solution réactionnelle.

En effet, l'efficacité de dégradation est passée de 40 à 89,9% en augmentant le pH initial de 3 à 10. La détermination du pH au point de charge zéro (pH_{pzc}) a été effectuée pour étudier les propriétés de charge de surface du catalyseur. Le pH_{pzc} a été déterminé à 7.76. En ce qui concerne le RB5, il s'agit d'un colorant anionique à charge négative, car il est dissocié des groupes sulfoniques, ce qui entraîne une répulsion et, par conséquent, une adsorption limitée du RB5. Une élimination plus importante du RB5 (>80%) a été obtenue aux pH 8 et 10, la vitesse de décoloration étant légèrement plus élevée au pH 10 qu'au pH 8 [61]. Selon Muruganandham et al [62] ont obtenu des résultats similaires dans leur travail. Selon les auteurs, cela peut s'expliquer par la plus grande génération de radicaux hydroxyles par les particules de ZnO avec l'augmentation du pH. D'autre part, en dessous d'un pH de 7.76, le RB5 ionisé s'adsorbe fortement sur la surface de ZnO chargée positivement, ce qui peut réduire l'approche de la lumière vers la surface de ZnO et, finalement, une diminution du taux de photodégradation a été observée [63]. Des effets similaires ont également été signalés pour la photodégradation du Reactive Red 15 [64], du Remazol Red F3B [65], du Remazol Brilliant Blue R [66] et de l'Eriochrom Black T [67].

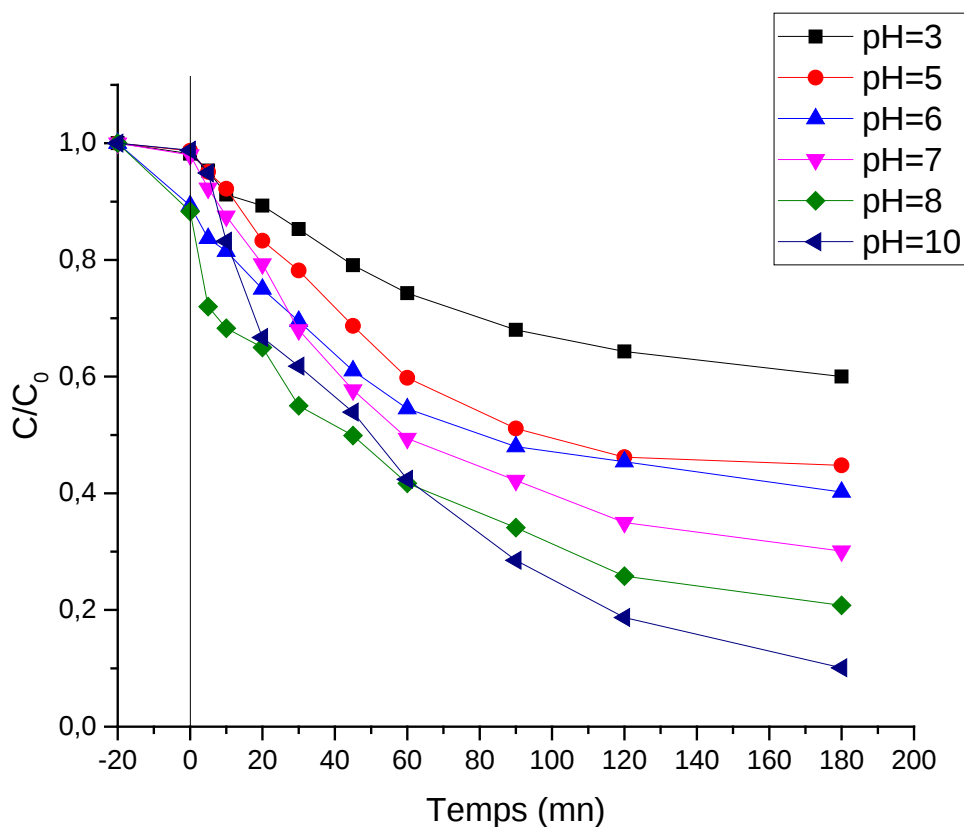


Figure 30 : Influence du pH sur la dégradation du réactif black 5

(Conditions Opératoires : [RB5] =50 mg/l, [ZnO Synthétique] =0.25g/l, V_{solution} =500mL, pH=3, pH=5 pH_{libre}=6.02, pH=7, pH=8, pH=10)

Tableau 12 : Rendement de la dégradation du réactif black 5 sous différents pH

pH	3	5	6	7	8	10
Rendement de la dégradation	40%	55.2%	59.8%	69.9%	79.2%	89.9%

d) Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du réactif black 5 :

L'influence de la concentration de photocatalyseur sur l'efficacité de la dégradation par la photocatalyse a été étudiée pour des concentrations allant de 0,25 à 2 g/L.

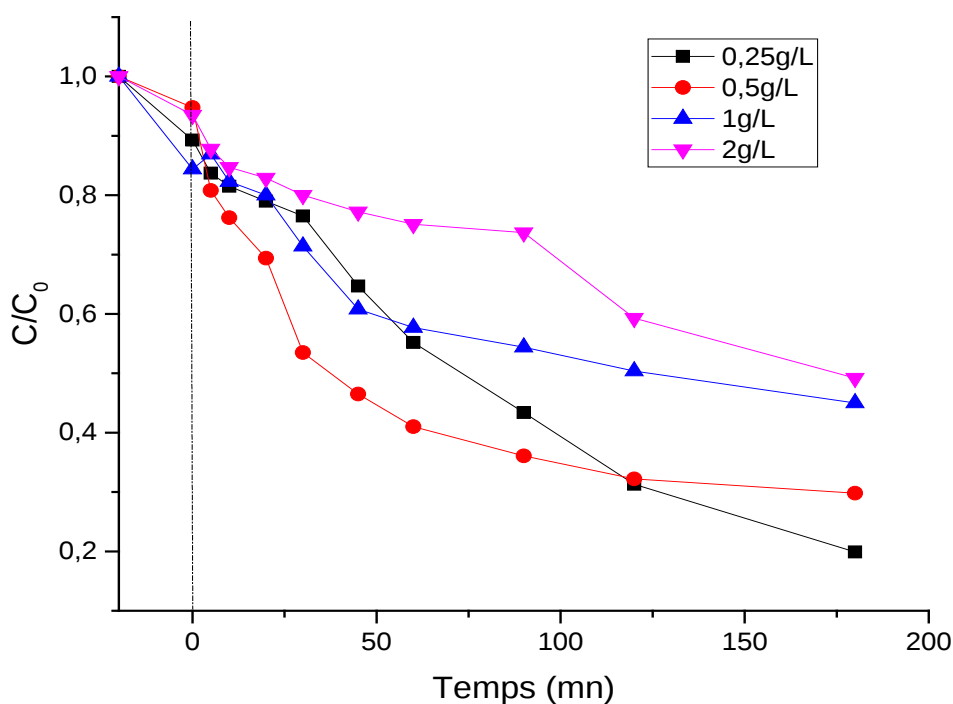


Figure 31 : Influence de la masse du catalyseur ZnO Synthétique sur le réactive black 5

(Conditions Opératoires : [RB5] = 50 mg/l, [ZnO Synthétique] = 0.25, 0.5, 1, 2 g/l, $V_{\text{solution}} = 500\text{ml}$)

Tableau 13 : Rendement de la dégradation sous différentes concentrations du ZnO Synthétique

Concentration massique du ZnO synthétique	0.25g/l	0.5g/l	1g/l	2g/l
Rendement de dégradation	80.1%	70.2%	55%	50.8%

En général, la vitesse de dégradation augmente avec la quantité de photocatalyseur, jusqu'à atteindre un seuil qui est la concentration optimale. La vitesse ne s'accroît plus au-delà de ce seuil et peut même baisser.

Les réactions sont ralenties lorsque la concentration est faible, car il y a peu de sites actifs disponibles sur le photocatalyseur.

L'excès de photocatalyseur provoque une recombinaison des paires électron-trou photogénérées avant qu'elles ne puissent réagir avec les polluants à une concentration élevée. Cela réduit l'efficacité.

La teneur idéale varie en fonction du polluant, de la source lumineuse, du type de photocatalyseur, et ainsi de suite. En général, elle se situe entre 0,25 et 2 g/L.

Une concentration excessive peut également entraîner une opacité du milieu réactionnel, restreignant ainsi la pénétration du rayonnement et donc la formation des paires électron-trou.

La concentration élevée d'agglomérats peut aussi entraver le déplacement des espèces vers les sites actifs du photocatalyseur.

En bref, il est primordial de se concentrer de manière optimale afin d'optimiser l'efficacité de la dégradation photocatalytique donc dans notre cas c'est le 0.25g/l.

e) Effet de la concentration massique du réactif black 5 :

L'un des éléments qui peuvent influencer le taux de photoréactions du processus de photocatalyse est la concentration initiale. Pour évaluer le taux d'élimination des couleurs du RB5 dans le système $\text{ZnO}/\text{UV}_{365\text{nm}}$, une expérience photocatalytique a été menée en utilisant trois concentrations initiales de RB5, allant de 10 à 50 mg/L.

Les résultats sont illustrés dans la Figure 22. On peut constater que l'élimination de la couleur dépend du temps de traitement et est inversement affectée par la concentration du colorant. Lorsque la concentration initiale en colorant a été augmentée de 10 à 50 mg/L, l'élimination des couleurs a chuté de 80 % à 60 % pendant le temps de réaction de trois heures. La réduction du taux d'élimination des couleurs peut être due au fait que la quantité de colorant adsorbé sur la surface catalytique est augmentée, ce qui diminue la longueur du trajet des photons qui peuvent atteindre le catalyseur.

À une concentration élevée de colorant, une quantité importante de lumière peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le catalyseur, ce qui peut également réduire l'efficacité catalytique [68].

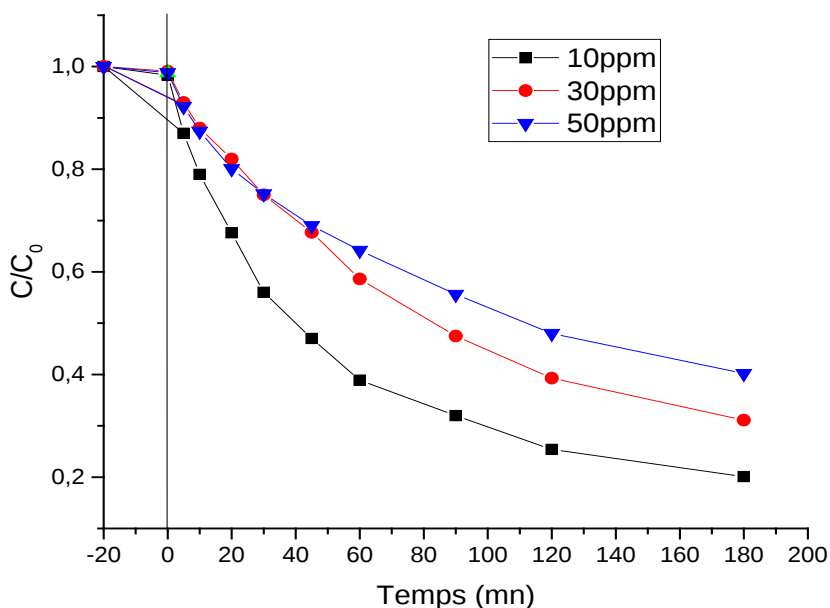


Figure 32 : Effet de la concentration initiale du réactive black 5

(Conditions Opératoires : [RB5] =50 mg/L, Vsolution =500mL, pHlibre=6.02, [ZnO Synthétique=0.25g/l)

Tableau 14 : les résultats du réactive black 5 et le rendement de la dégradation

Concentration du réactive black 5	10ppm	30ppm	50ppm
Rendement de la dégradation	80%	70%	60%

f) Cycle de vie du ZnO Synthétique :

La stabilité du photocatalyseur est l'un des indicateurs importants pour évaluer la performance photocatalytique. Afin d'étudier la stabilité du photocatalyseur ZnO synthétisé par la voie Sol-Gel, des expériences cycliques de dégradation photocatalytique du RB5 ont été réalisées. Les résultats expérimentaux sont présentés à la **figure 33**.

L'activité photocatalytique du ZnO présente un abaissement de 10 % après 5 cycles d'activité. Selon l'analyse de la réutilisabilité et les expériences continues, il a été démontré que le catalyseur ZnO présente un potentiel pour une utilisation à long terme sans perdre son activité, et le réacteur peut être aisément adapté à des applications pilotes.

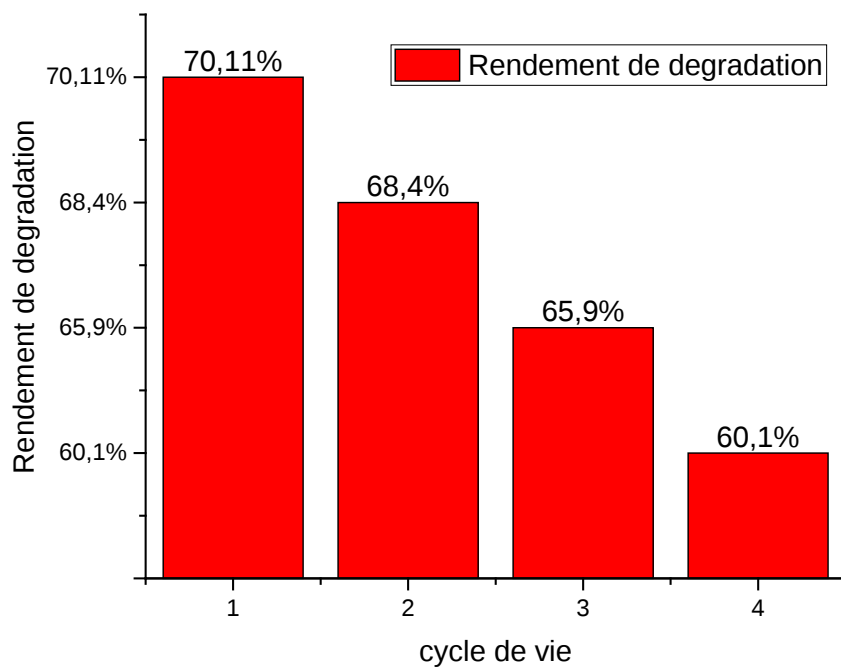


Figure 33 : Cycle de vie de photocatalyseur ZnO_{synth}

(Conditions Opératoires : [RB5] =50 mg/L, V_{solution} =500mL, pH_{libre}=6.02, [ZnO Synthétique=0.25g/l)

Références bibliographiques du chapitre 3 :

- [57] Esnawan, T.C., et al., Synthesis, characterizations, and photocatalytic activity of ZnO/NiBi₂O₄. *Materials Letters*, 2024. **365**: p. 136387.
- [58] Chen, X., et al., Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale research letters*, 2017. **12**: p. 1-10.
- [59] Hariharan, C., Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **304**: p. 55-61.
- [60] Luo, P., et al., Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) from water: A mini review. *Environmental Pollution*, 2024. **343**: p. 123212.
- [61] Li, J., et al., Ag-based semiconductor photocatalysts in environmental purification. *Applied Surface Science*, 2015. **358**: p. 46-56.
- [62] Muruganandham, M., N. Sobana, and M. Swaminathan, Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. **137**(3): p. 1371-1376.
- [63] Laohaprapanon, S., et al., Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015. **49**: p. 136-141.
- [64] Khattab, I.A., et al., Photocatalytic degradation of azo dye Reactive Red 15 over synthesized titanium and zinc oxides photocatalysts: a comparative study. *Desalination and Water Treatment*, 2012. **48**(1-3): p. 120-129.
- [65] Gouvea, C.A., et al., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*, 2000. **40**(4): p. 433-440.
- [66] Akyol, A. and M. Bayramoğlu, Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2005. **124**(1): p. 241-246.

- [67] Kazeminezhad, I. and A. Sadollahkhani, Photocatalytic degradation of Eriochrome black-T dye using ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 2014. **120**: p. 267-270.

- [68] Ahmed, S., et al., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 2011. **92**(3): p. 311-330.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Étant l'un des éléments fondamentaux de notre planète, l'eau joue un rôle crucial dans la composition de la surface terrestre. En conséquence, il est impératif de la préserver et de la traiter efficacement. Parmi les diverses méthodes disponibles pour décontaminer l'eau, les procédés d'oxydation avancée se distinguent comme une solution particulièrement avantageuse.

L'objectif de cette étude était de dégrader le colorant RB5, largement utilisé dans l'industrie textile, étant donné qu'il est réputé comme un polluant persistant et est considéré comme dangereux, nécessitant un traitement avant d'être rejeté dans l'environnement. Cette dégradation a été réalisée par le biais de la photocatalyse hétérogène, en utilisant un photo-catalyseur synthétisé par la méthode Sol-Gel.

Ce photo-catalyseur a été caractérisé par les différentes analyses :

FT-IR, DRX, MEB-EDX, ATG, UV-solide.

Par la suite, nous avons réalisés une dégradation par photolyse directe, puis nous avons exploré une dégradation par photocatalyse. Plusieurs variables ont été pris en considération pour cette dernière : premièrement, le pH a été ajusté à différents milieux, ensuite, la masse du catalyseur et du colorant ont été optimisées pour différentes valeurs afin de déterminer le meilleur rendement possible et son impact sur le processus de dégradation.

Le pH optimal est de 10 quand la valeur optimale du ZnO Synthétique est de 0.25g/l

Les valeurs montrent que la dégradation est meilleure avec le ZnO Synthétique que le ZnO Commercial, elle a atteint un rendement de 89.9%.

Résumé :

L'étude réalisée dans ce travail s'intéresse à la dégradation par les procédés d'oxydation avancée d'un colorant appartenant à la famille des colorants azoïques, appelé « Réactive Black 5 ». Ce dernier est utilisé dans la teinture des textiles. Cette substance pénètre dans l'environnement par les rejets industriels ce qui entraîne des problèmes de pollution dans les solutions minérales et organiques.

La dégradation de solutions aqueuses de RB5 a été réalisée par différents procédés d'oxydation avancée à savoir : la photolyse directe, et la photocatalyse hétérogène.

Mot clés : Réactive Black 5, procédés d'oxydation avancée, photocatalyse hétérogène.

Abstract :

The study carried out in this work focuses on the degradation by advanced oxidation processes of a dye belonging to the family of azo dyes, called «Reactive Black 5». The latter is used in dyeing textiles. This substance enters the environment through industrial discharges which leads to pollution problems in mineral and organic solutions.

The degradation of aqueous solutions of RB5 was carried out by different advanced oxidation processes namely: direct photolysis, and heterogeneous photocatalysis.

Keywords: Reactive Black 5, advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis.

ملخص :

ركز الدراسة التي أجريت في هذا العمل على التحلل من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة لصبغة تنتمي إلى عائلة أصباغ الأزو يستخدم هذا الأخير في صبغ المنسوجات. تدخل «Reactive Black 5» ، تسمى هذه المادة البيئة من خلال التصريفات الصناعية التي تؤدي إلى مشاكل التلوث في المحاليل المعدنية والعضوية.

من خلال عمليات أكسدة متقدمة مختلفة وهي: التحلل الضوئي المباشر، RB5 تم تحلل المحاليل المائية والتحفيز الضوئي غير المتجانس

الكلمات الرئيسية: تفاعلي أسود 5، عمليات أكسدة متقدمة، تحفيز ضوئي غير متجانس