



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955-SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème :

Étude de la dégradation photocatalytique des
polluants organiques à l'aide des
photocatalyseurs à base de Zn, Bi, Cr et de TiO_2

Réalisé par :

- BOUGLOUF Lina
- BOUGHANDJIOUA Doua

Encadré par :

Dr. CHENCHANA Asma

Année Universitaire 2025/2026

Remerciement

Avant tout, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, notre Créateur, de nous avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreuse, Madame Chenchana, pour la confiance qu'elle nous a accordée, sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos remerciements à l'ensemble des enseignants du département de Pétrochimie pour la qualité de leur enseignement, leur soutien et leurs orientations qui ont grandement contribué à notre formation. Nous remercions enfin toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'aboutissement de ce travail et nous ont apporté leur aide et leur encouragement.

*Boughandjioua Doua
Bouglouf Lina*

Dédicace

Du plus profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me sont chères. À ma très chère mère et mon cher père, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'immense respect, l'amour profond et la reconnaissance que je vous porte. Merci pour tous les sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation, mon bien-être et ma réussite. Je vous remercie pour votre soutien inconditionnel, votre affection et vos encouragements qui m'accompagnent depuis mon enfance. J'espère être à la hauteur de vos attentes et que votre bénédiction m'accompagnera toujours.

À mes chers frères, pour leurs encouragements constants et sa présence à mes côtés dans les moments les plus importants.

À toute ma famille, Pour leur soutien, leur confiance et leurs encouragements tout au long de mon parcours universitaire.

A mes cousines, Malak, Sihem, Bouchra, pour leurs appuis et leurs conseils et leur encouragement.

À mes très chères amies, Nada, Hadil, En témoignage de notre belle amitié et pour tous les moments de partage, de soutien et de complicité.

À mon binôme, Lina, Pour sa collaboration, son sérieux et les efforts partagés durant la réalisation de ce travail. À mes collègues de la promotion Master 2 pétrochimie.

Boughandjioua Doua

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, À mes très chers parents, En témoignage de mon amour, de mon profond respect et de mon immense gratitude pour tous les sacrifices consentis, votre soutien inconditionnel, votre patience et vos prières qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours. Puisse ce travail être une source de fierté pour vous.

À mes deux frères, Pour leur affection, leurs encouragements et leur présence à mes côtés. Je leur exprime toute ma reconnaissance et leur souhaite réussite et bonheur.

À toute ma famille, Pour leur soutien moral, leurs encouragements et leur confiance.

À mes chères amies, Pour leur amitié sincère, leur aide, leur soutien et tous les beaux moments partagés durant cette aventure universitaire.

À mon amie et partenaire de ce travail, Doua, Pour ton soutien, ta collaboration, ton engagement et tous les efforts que nous avons partagés tout au long de cette aventure. Merci pour ton aide précieuse, ta patience et les beaux souvenirs que nous avons construits ensemble.

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce mémoire.

Lina Bouglouf

Résumé

Ce travail porte sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et du phénol à l'aide de photocatalyseurs à base de TiO_2 et de ZnO , dopés au bismuth et au chrome et préparés par la méthode d'imprégnation. Les essais ont été réalisés sous irradiation solaire et ultraviolette dans le but d'obtenir un photocatalyseur performant capable d'assurer une dégradation complète de ces polluants. Afin d'améliorer davantage l'efficacité photocatalytique des matériaux élaborés, un dopage à l'argent a également été effectué. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs $\text{TiO}_2\text{-Bi}_{50}$ et Zn-Bi_{25} , à une masse de 150 mg, présentent les meilleurs rendements de dégradation du bleu de méthylène. Dans le cas du phénol, le catalyseur TiBi_{25} présente la meilleure activité photocatalytique. L'ajout d'argent permet également d'augmenter le rendement de dégradation, confirmant l'effet bénéfique de l'argent sur les performances des photocatalyseurs.

Mots Clés : photocatalyseurs, imprégnation, bleu de méthylène, $\text{TiO}_2\text{-Bi}$, Zn-Bi .

Abstract

This work focuses on the photocatalytic degradation of methylene blue and phenol using TiO_2 and ZnO-based photocatalysts, doped with bismuth and chromium and prepared by the impregnation method. The tests were carried out under solar and ultraviolet irradiation in order to obtain a high-performance photocatalyst capable of ensuring a complete degradation of these pollutants. In order to further improve the photocatalytic efficiency of the materials developed, silver doping was also carried out. The results obtained show that the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_{50}$ and Zn-Bi_{25} catalysts, at a mass of 150 mg, have the best degradation yields of methylene blue. In the case of phenol, the TB25 catalyst has the best photocatalytic activity. The addition of silver also increases the degradation yield, confirming the beneficial effect of silver on the performance of photocatalysts.

Keywords: photocatalysts, impregnation, methylene blue, $\text{TiO}_2\text{-Bi}$, Zn-Bi .

ملخص

يركز هذا العمل على التحلل الضوئي التحفيزي للميثيلين الأزرق والفينول باستخدام محفزات ضوئية قائمة على TiO_2 مطعمة ZnO بالبزموت والكروم ومعدة بطريقة التشريب. أجريت الاختبارات تحت الإشعاع الشمسي والأشعة فوق البنفسجية للحصول على محفز ضوئي عالي الأداء قادر على ضمان تحلل كامل لهذه الملوثات. ولتحسين كفاءة المواد المطورة في التحفيز الضوئي، تم أيضا تطعيم الفضة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن محفزي $\text{TiO}_2\text{-B50}$ و Zn-B25 ، بكتلة 150 ملغ، تحقق أفضل نتائج تحلل للميثيلين الأزرق في حالة الفينول، يتمتع محفز $\text{TiO}_2\text{-Bi25}$ بأفضل نشاط تحفيزي ضوئي. تضيف الفضة أيضا من إنتاج التدهور، مما يؤكد التأثير الإيجابي للفضة على أداء المحفزات الضوئية.

الكلمات المفتاحية: المحفزات الضوئية، التشريب، أزرق الميثيلين، $\text{TiO}_2\text{-Bi}$ ، Zn-Bi .

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Les nanomatériaux	1
I.1. Introduction.....	2
I.2. Les nanomatériaux	2
I.2.1. Définition des nanomatériaux	2
I.3. Les grandes familles des nanomatériaux	2
I.3.1. Matériaux naturels.....	2
I.3.1.1. Nanomatériaux biologiques.....	2
I.3.1.2. Nanomatériaux géologiques	3
I.3.2. Matériaux synthétiques	3
I.3.2.1. Nano-objet	4
I.3.2.2. Nanostructuré.....	5
I.4. Propriétés des nanomatériaux	6
I.4.1. Propriétés physiques des nanomatériaux.....	6
I.4.2. Propriétés chimiques des nanomatériaux	7
I.4.3. Propriétés optiques des nanomatériaux	7
I.4.4. Propriétés catalytiques des nanomatériaux	8
I.5. Domaines d'application des nanomatériaux synthétisés.....	8
I.6. Les avantages et les inconvénients des nanomatériaux	9
I.7. Les métaux de transition	10
I.8. Généralité sur l'Oxyde de Zinc	10
I.8.1. Définition	10
I.8.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	10
I.8.2.1. Propriétés structurelles	10
I.8.2.2. Propriétés optiques.....	10
I.8.2.3. Propriétés physico-chimiques.....	11

I.9. Dioxyde de titane	11
I.9.1. Définition	11
I.9.2. Propriétés de dioxyde de titane	12
I.9.2.1. Propriétés structurelles	12
I.9.2.2. Propriétés physico-chimiques	13
I.9.2.3. Propriétés optiques.....	13
I.10. Bismuth	14
I.10.1. Définition bismuth	14
I.10.2. Propriété de bismuth.....	14
I.10.2.1. Propriétés structurelles	14
I.10.2.2. Propriétés physico-chimiques	14
I.10.2.3. propriétés électriques	15
I.10.2.4. Propriétés optiques.....	15
I.11. Chrome.....	15
I.11.1. Définition	15
I.11.2. Propriété de chrome	15
I.11.2.1. Propriétés Structurale	15
I.11.2.2. Propriétés physico-chimiques	16
I.12. Conclusion	17
Références bibliographiques	18
Chapitre II. La pollution de l'eau	19
II.1. Introduction	19
II.2. La pollution des eaux.....	19
II.2.1. Définition	19
II.3. Sources de pollution des eaux	19
II.3.1. Pollution d'origine agricole	19
II.3.2. Pollution d'origine industrielle	20

II.3.3. Pollution domestique et urbaine.....	20
II.4. Les principaux polluants d'eau.....	20
II.4.1. Polluants chimiques	20
II.4.2. Polluants radioactifs.....	21
II.4.3. Polluants biologiques	21
II.4.4. Polluant physique.....	21
II.5. Les colorants.....	21
II.5.1. Définition des colorants	21
II.5.2. Classification des colorants.....	22
II.5.2.1. Selon la structure chimique	22
II.5.2.2. Classification selon la charge ionique	24
II.5.3. Toxicité des colorants	24
II.5.3.1. Effets des colorants sur l'environnement	25
II.5.3.2. Effets des colorants sur la santé humaine.....	25
II.6. La dégradation	26
II.6.1. Procédés physiques	26
II.6.3. Procédés biologiques	26
II.7. Les procédés d'oxydation avancés	27
II.8. photocatalyse	27
II.8.1. Définition	27
II.9. Les polluants étudiés	29
II.9.1. Bleu de méthylène	29
II.9.1.1. Définition	29
II.9.1.2. Toxicité du bleu de méthylène	30
II.10. Phénol	31
II.10.1. Définition	31
II.10.2. Toxicité de phénol.....	32

II.11. Conclusion	32
Référence Bibliographique.....	33
Chapitre III. La dégradation des polluants	33
III.1. Introduction	35
III.2.1. Produits utilisés.....	35
III.2.2. Synthèse.....	35
III.2.2.1. Préparation de Zn et M-Zn ou M-TiO ₂ (M=Bi et Cr) et Ag(Mn-TiO ₂ ou Mn-Zn) avec la méthode d'imprégnation	35
III.2.2.2. Filtration, Lavage et séchage	37
III.2.2.3. Broyage et calcination.....	37
III.2.3. Photodégradation	37
III.3. Résultat et discussion	38
III.3.1. Dégradation de BM	40
III.3.1.1. Lampe ultraviolet	40
III.3.1.2. Irradiation solaire	43
III.3.2. Dégradation de phénol.....	53
III.4. Discussion et interprétation	54
III.4.1 Effet de pH sur la photocatalyse de bleu méthylène	54
III.4.2. Effet de la variation de la masse sur photocatalyse	55
III.4.3. L'effet de dopage du catalyseur par argent sur la photocatalyse.....	55
III.4.4. L'effet de dopage de Bismuth par les pourcentages 2%, 3% ,5%.....	56
III.5. Conclusion.....	56
Références Bibliographiques.....	57
Conclusion générale	58

Liste des figures

Figure I-1. Organigramme des nanomatériaux	4
Figure I-2. Nanoparticule d'oxyde de titane	5
Figure I-3. Structure de nanoparticule	5
Figure I-4. Nano fibre	5
Figure I-5. Nanofilm	5
Figure I-6. Température de fusion de l'or en fonction de la taille de l'agrégat.....	6
Figure I-7. La diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation de rapport surface sur volume	7
Figure I-8. Structure de dioxyde de titane.....	12
Figure I-9. La cellule unitaire primitive de (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite TiO_2	12
Figure I-10. Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.	14
Figure I-11. Structure de Chrome.....	16
Figure II-1. Différentes sources de pollution de l'eau	20
Figure II-2. Structure du colorant azoïque.....	22
Figure II-3. Structure du colorant anthraquinonique	22
Figure II-4. Structure des colorants triphénylméthanés.....	23
Figure II-5. Structure du colorant xanthène	23
Figure II-6. Classification des colorants en fonction de leur charge ionique et de leurs propriétés et toxicité correspondantes	24
Figure II-7. Principe de la photocatalyse	29
Figure III-1. La préparation des catalyseurs Zn, M-Zn et M- TiO_2	36
Figure III-2. La préparation de Ag- M-Zn et Ag- M- TiO_2	36
Figure III-3. La filtration et le séchage	37
Figure III-4. Broyage et calcination.....	37
Figure III-5. La photodégradation dans ultraviolet et dans la lumière solaire.....	38
Figure III-6. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e en présence des catalyseurs :Ti-Bi 3% , Ti-Bi 2%, Ti-Bi 50%, Ti-Bi25%, Ti-Bi 5% , respectivement (pH=7) sous irradiation UV.	40
Figure III-7. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs :Ti-Cr 25% , Ti-Cr 50%, Zn-Bi 25%, Zn-Bi 50%, respectivement (pH=7) sous irradiation UV.....	41

Figure III-8. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c, en présence des catalyseurs :Zn-Cr 5% , Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50%, respectivement (pH=7) sous irradiation UV	42
Figure III-9. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs :Zn-Cr 5% , Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50%, respectivement (pH=7)et de deux masses (50mg, 150mg) sous irradiation solaire (visible)	43
Figure III-10. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs :Ti-Bi 2% , Ti-Bi 3%, Ti-Bi 5%, respectivement (pH=7)et de deux masses (50mg, 150mg) sous irradiation solaire (visible)	44
Figure III-11. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs :Ti-Bi 25% , Ti-Bi 50%, tio ₂ , successivement (pH=7)et de deux masses (50mg, 150mg) sous irradiation solaire (visible)	45
Figure III-12. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs :Ti-Cr 25% , Ti-Cr 50%, respectivement (pH=7)et de deux masses (50mg, 150mg) sous irradiation solaire (visible)	46
Figure III-13. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e, en présence des catalyseurs :Zn-Bi 25% , Zn-Bi 50%,Zn, respectivement (pH=7)et de deux masses (50mg, 150mg) sous irradiation solaire (visible)	47
Figure III-14. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f en présence des catalyseurs :Zn-Cr 5% , Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50%, respectivement (pH3.8 ; pH10) sous irradiation solaire (visible)	48
Figure III-15. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Zn-Bi 25%, Zn-Bi 50%, respectivement (pH3.8 ; pH10) sous irradiation solaire (visible)	49
Figure III-16. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Ti-Cr 25%, Ti-Cr 50%, respectivement (pH3.8 ; pH10) sous irradiation solaire (visible)	50
Figure III-17. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Ti-Bi 25%, Ti-Bi 50%, respectivement (pH3.8 ; pH10) sous irradiation solaire (visible)	51
Figure III-18. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Ag-Ti-Bi 5%, Ag-Ti-Bi 25%, Ag-Ti-Bi 50% , Ag-Ti-Cr50% , Ag-Zn-Cr5% , Ag-Zn-Cr 50% successivement sous irradiation solaire (visible)	52

Figure III-19. Analyse de la dégradation photocatalytique du phénol représenté dans a,b,c,d,e en présence des catalyseurs : Ti-Bi 25%, Ag-Ti-Bi25%, Ti-Bi 50%, Ag-Ti-Bi 50%, tio₂, successivement sous irradiation solaire (visible) **53**

Figure III-20. Analyse de la dégradation photocatalytique du phénol représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Zn-Bi 25%, Ag-Zn-Bi25%, Zn, successivement sous irradiation solaire (visible)..... **54**

Liste des tableaux

Tableau I-1. Les applications des nanomatériaux.....	8
Tableau I-2. Les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de zinc.....	11
Tableau I-3. Comparaison des propriétés granulométriques et de la surface spécifique du TiO ₂ (forme micro et nanométrique)	11
Tableau I-4. Propriétés physico-chimiques.....	13
Tableau I-5. Propriétés physico-chimiques du bismuth.....	14
Tableau II-1. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	22
Tableau II-2. Classification des procédés d'oxydation avancés	27
Tableau II-3. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	30
Tableau II-4. Propriétés physiques du phénol	31
Tableau III-1. Les rendements de la photodegradation de bleu de méthylène	39

Introduction générale

La pollution de l'eau constitue une menace pour l'environnement, en particulier pour les êtres vivants, car l'eau représente une ressource indispensable et une source essentielle de vie. Il existe différents types de polluants, organiques et inorganiques, provenant de diverses sources, notamment des activités industrielles, agricoles et urbaines. Afin de préserver l'environnement et de protéger les êtres vivants, il est indispensable d'éliminer ces polluants. Pour cela, les nanomatériaux, dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm, sont parfois utilisés en raison de leur efficacité et de leurs propriétés particulières. La dégradation de ces polluants peut être réalisée par des procédés d'oxydation avancée [1].

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation du bleu de méthylène, un polluant couramment rejeté par l'industrie textile, ainsi que du phénol, largement présent dans les industries pétrochimiques, à l'aide d'un procédé d'oxydation avancée très connu et peu coûteux : la photocatalyse. Cette dernière a été réalisée sous irradiation solaire (visible) et ultraviolette, en utilisant plusieurs photocatalyseurs à base de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc, dopés par les semi-conducteurs bismuth et chrome, préparés par la méthode d'imprégnation. L'objectif de ce travail est d'obtenir un photocatalyseur efficace capable d'assurer une dégradation complète des polluants étudiés. Le présent mémoire est structuré en trois chapitres, précédés d'une introduction générale.

Le premier chapitre présente les différentes familles de nanomatériaux, avec un intérêt particulier porté aux nanomatériaux, notamment le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc, ainsi que leurs propriétés et leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes sources de pollution, en particulier les polluants organiques tels que le phénol et le bleu de méthylène, ainsi qu'aux méthodes utilisées pour leur élimination, en mettant l'accent sur la photocatalyse.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des matériaux étudiés ainsi qu'à la présentation, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus. Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives de ce travail.

Introduction générale

[1] : C.M. Gavrilescu, C. Pascliw, P. Horjinec, D.M. Sotropa, R.M. Barbu, The Advantages and disadvantages of nanotechnology, volume 10, 1-7, 2018.

Chapitre I.

Les nanomatériaux

I.1. Introduction

Les dernières recherches de la nanotechnologie ont mené à une élévation de l'utilisation et de la fabrication des nanoparticules. Ils se trouvent matières sous forme des particules ou la taille est inférieure à un milliardième de mètre (10^{-9} mètres). Pour connaître la taille de ces particules, on utilise le nanomètre. Les nanomatériaux sont utilisés dans diverses applications grâce à ces propriétés. Les nanotechnologies sont devenues très connus dans plusieurs domaines cosmétiques, l'énergie, la recherche, la biomédecine, et les ordinateurs. la technologie des nanomatériaux s'est développée pendant les soixantaines années passées destinée pour les études basées sur les propriétés de la matière à l'échelle microscopique et macroscopique. Dans le domaine de la pétrochimie, les nanomatériaux sont utilisés pour améliorer la performance des catalyseurs soit dans la dépollution ou dans le raffinage du pétrole [1].

I.2. Les nanomatériaux

I.2.1. Définition des nanomatériaux

Conformément à la norme iso TS 80004-1, les nanomatériaux sont des matériaux qui possèdent une dimension extérieure à l'échelle du nanomètre (1 à 100 nm) ou qui possèdent une structure interne ou une structure de surface à l'échelle du nanomètre.

Et selon la définition adoptée par l'UE en 2011, les nanomatériaux sont des objets naturels ou manufacturés dont au moins une dimension externe est de l'ordre du nanomètre et dont la surface spécifique est supérieure à $60 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ [1-3].

I.3. Les grandes familles des nanomatériaux

I.3.1. Matériaux naturels

I.3.1.1. Nanomatériaux biologiques

Dans le domaine biologique il existe plusieurs matériaux nanophasés. L'exemple le plus courant et le plus important est celui des ferritines, des protéines présentes chez plusieurs organisme vivant qui servent à stocker, transporter et réguler le fer. La ferritine possède une coque sphérique de 12 nm de diamètre extérieur et 8 nm intérieur, avec des canaux permettant la circulation des ions fer. A l'intérieur se trouve des petites particules de ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) d'environ 6 nm par traitement chimique ces cristaux peuvent être retirés pour former des Apo ferritines (cavités vides) ou remplacer par des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) formant des magnétoferritine à aimantation plus élevée. Ces structures peuvent servir des réacteurs chimiques pour synthétiser des nanomatériaux et son utile pour l'étude du métabolisme du fer, la production Fe ferrofluides biocompatibles et l'étude de la bio minéralisation. Il existe aussi des systèmes biologiques plus complexes comme les tissus durs

(os, dents, coquillages), considérés comme des nanocomposites hybrides organiques/inorganiques. Ils sont constitués d'une organisation hiérarchisée entre des composants organiques (comme le collagène) et des nanoparticules minérales d'hydroxyapatite [4].

I.3.1.2. Nanomatériaux géologiques

La nano-géodynamique repose sur le pari que certaines réponses concernant l'évolution dynamique de notre planète trouvent leur origine et leur explication dans des mécanismes microscopiques au sein des roches et de leurs minéraux constitutifs. La dynamique de terre provoque la formation de plusieurs nanomatériaux comme l'oxyde de fer et l'oxyde de magnésium. Le silicate de fer et de magnésium représente près de la moitié de la masse de terre [5].

I.3.2. Matériaux synthétiques

La première recherche des nanomatériaux basés sur les propriétés originales des matériaux dans des matériaux naturels. Les premiers pas des chimistes et les physiciens se sont concentrés sur les matériaux massifs à l'état solide grâce à sa facilité de manipulation. La synthèse des nanomatériaux dans le domaine de la chimie a connu un avancement rapide grâce à le développement des méthodes chimiques. On distingue plusieurs familles des nanomatériaux :[4]

- Nanoobjet qui contient les nanoparticules, nanofilm, nanofibre
- Nanostructuré qui contient nanoporeux, nanocomposite, les agrégats et les agglomérats [4].

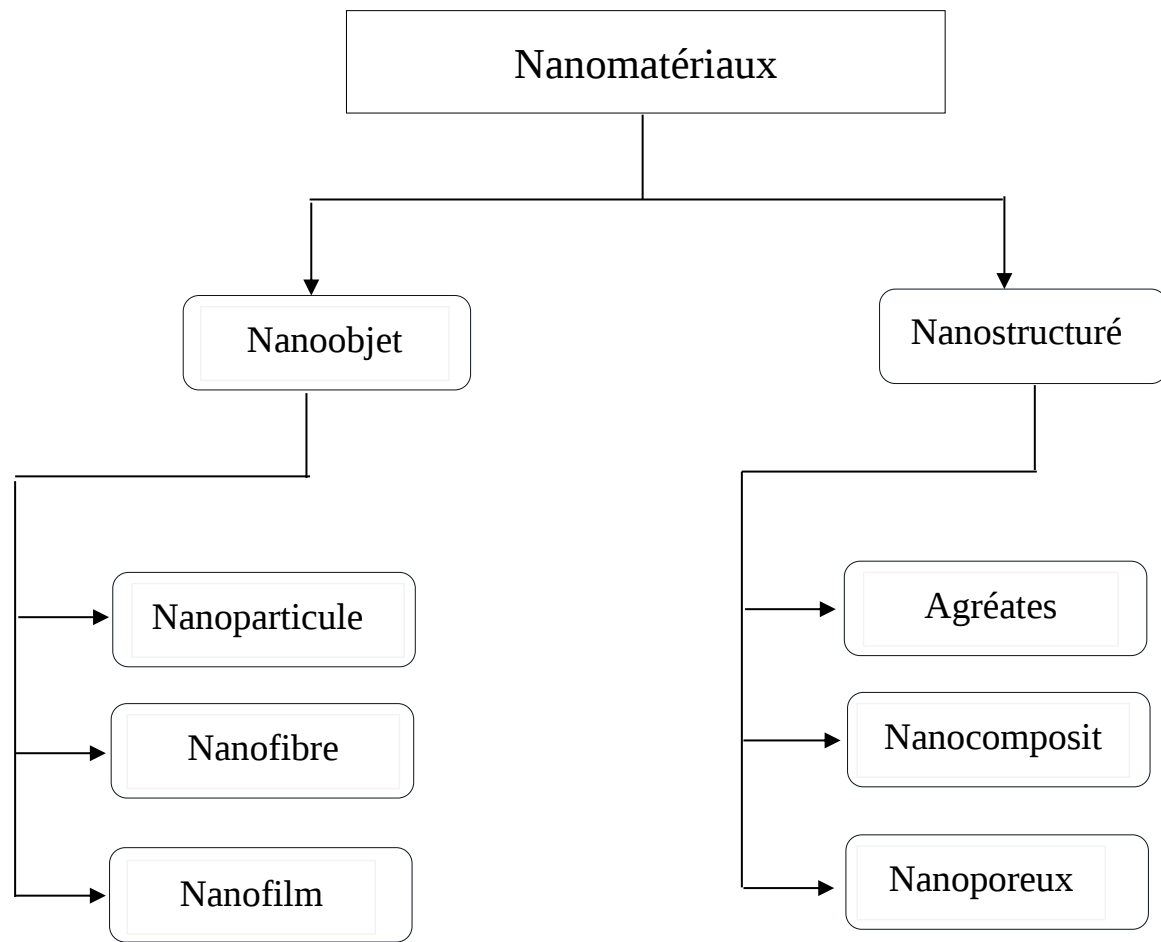


Figure I-1. Organigramme des nanomatériaux

I.3.2.1. Nano-objet

Les nano-objets présentent les paramètres intrinsèques aux fonctionnalités (dimensions, forme). Ces paramètres déterminent la composition, la morphologie, la structure cristalline et les caractéristiques de surface, qui peuvent avoir un impact sur les principaux comportements présentés à l'échelle nano-objet. De phénomènes comprennent des propriétés magnétiques, optiques, catalytiques.... [3].

On peut présenter trois types de nano-objets :

- **Nanoparticule**

Les nanoparticules se sont des particule manufacturées et destinées à des usages industriels de dimension inférieur à 100 nm. Parmi les nanoparticules connues et produites depuis plusieurs années le dioxyde de titane, la silice, dioxyde de zinc et les fullerènes comme une nouvelle nanoparticule. Ils sont synthétisés sous forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel. Ils désignent des nano objet dans trois dimensions [6].



Figure I-2 Nanoparticule d'oxyde de titane

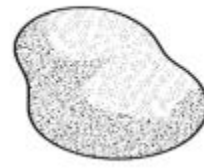


Figure I 3. Structure de nanoparticule

- **Nanofibre :**

Ils sont des nano-objets qui présentent dans deux dimensions. Les types des nanofibres sont : [7]

- Nanofill sont des nanofibre semi conductrice.
- Nanotube sont des nanocomposite de conduction électrique et sont des matériaux structuraux.
- Nanotiges sont des nanofibres pleines.

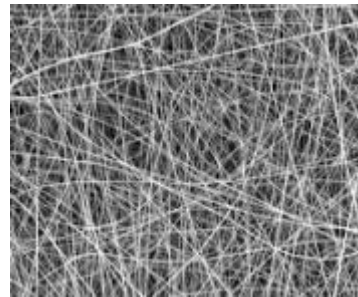


Figure I-4. Nano fibre [3 ;8].

- **Nanofilm**

Ils définissent des nano-objets dont une dimension externe à l'échelle nanométrique et dont les deux autres dimensions sont significativement plus grandes [1].

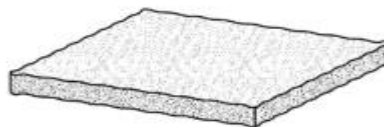


Figure I-5. Nanofilm.

I.3.2.2. Nanostructuré

Sur la base des phases de la matière contenues dans ces matériaux possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique, ils sont classés en quelques familles nanoporeux, nanocomposite, les agrégats et agglomérats [7].

- **Nanocomposite**

Les nanocomposites peuvent être constitués d'une dispersion de plaquettes ou lamelles généralement argileuses dans une matrice polymère. Ces charges lamellaires sont constituées d'un ensemble de feuillets. Les dimensions des feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur, de plusieurs dizaines de nanomètres en largeur, et de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques micromètres en longueur d'où leur appellation nanocharges. Il existe plusieurs types de nanocomposites lamellaires : à base de polyamide, de polypropylène, de polyester et à matrice époxyde [7].

- **Nanoporeux**

Se dit d'un matériau structuré à l'échelle nanométrique et caractérisé par la présence de pores de taille nanométrique.

- **Les agrégats et l'agglomération des nano- objet**

C'est un assemblage de nano-objets représenté soit individuellement, soit sous forme d'agglomérations collectives dont la taille est supérieure à 100 nm [7].

I.4. Propriétés des nanomatériaux

À l'échelle nanométrique, les matériaux présentent des propriétés différentes de celles observées à l'échelle micro ou macroscopique. Ces écarts s'expliquent par des facteurs tels que la taille des particules, la surface spécifique et la structure cristalline. Ces facteurs influencent directement les propriétés physiques, chimiques, optiques et catalytiques des nanomatériaux.

I.4.1. Propriétés physiques des nanomatériaux

La diminution de la taille des particules entraîne des changements importants dans les propriétés thermiques des matériaux. Contrairement aux matériaux massifs, le point de fusion des nanomatériaux diminue proportionnellement avec la taille des particules en raison des atomes de surface non bornés.

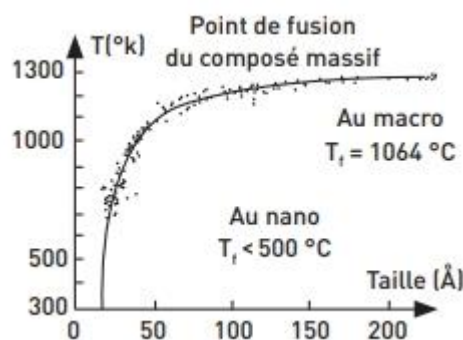


Figure I-6. Température de fusion de l'or en fonction de la taille de l'agrégat [9].

Par ailleurs, lorsqu'un matériau massif est subdivisé en matériaux à l'échelle nanométrique, son volume total reste constant mais leur surface collective s'accroît ; Cela conduit à une augmentation du rapport surface/volume. Les molécules de surface ou atomes ont une énergie de surface élevée et une propension à s'agglomérer.

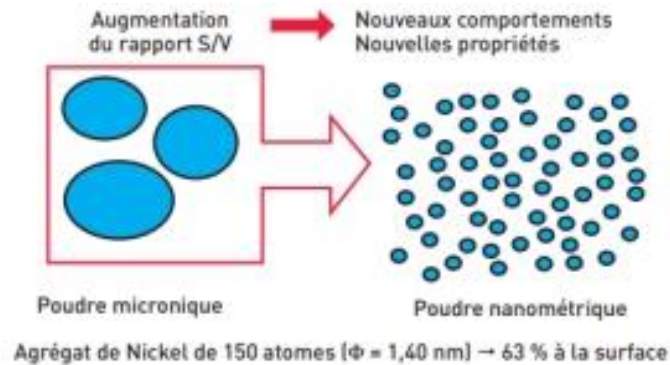


Figure I-7. La diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation de rapport surface sur volume [9].

I.4.2. Propriétés chimiques des nanomatériaux

Comme toutes les propriétés des nanomatériaux, les propriétés chimiques aussi influencées par leurs dimensions nanométriques. L'une de leurs caractéristiques principales est leur réactivité accrue, résultant de leur rapport surface/volume élevé. La grande importance de cette surface spécifique permet d'avoir plus de sites actifs pour les réactions chimiques, ce qui rend les nanomatériaux des catalyseurs extrêmement efficaces dans différentes méthodes industrielles. De plus, les effets quantiques deviennent importants à l'échelle nanométrique, influençant la structure électronique et les liaisons chimiques de ces matériaux. Cela peut modifier leurs propriétés redox, ce qui rend les nanomatériaux particulièrement efficaces dans des domaines tels que le stockage et la conversion d'énergie. La chimie de surface constitue un autre élément essentiel : la quantité élevée d'atomes en surface et la capacité à modifier celle-ci permettent un contrôle précis des interactions avec d'autres molécules [9].

I.4.3. Propriétés optiques des nanomatériaux

Les propriétés optiques des nanomatériaux, comme l'absorption, la transmission, et l'émission de lumière, peuvent être très différentes de celles observées dans le matériau massif correspondant. Selon le type et la taille, les nanoparticules métalliques absorbent la lumière à une longueur d'onde spécifique et grâce à la résonance plasmonique de surface localisée (RPSL), l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les électrons de conduction permet la transmission de diverses couleurs. La largeur de raie dépend de la taille des

nanoparticules. Lorsque la taille des nanoparticules d'or diminue, la position de la lumière émise se déplace de la région du proche infrarouge (PIR) vers le domaine ultraviolet (UV) [10-12].

I.4.4. Propriétés catalytiques des nanomatériaux

Les propriétés catalytiques des nanomatériaux sont principalement liées à ces trois attributs suivants : des dimensions extrêmement réduites, un rapport surface/volume exceptionnellement élevé et une croissance significative du nombre d'atomes situés en surface. Ces trois éléments sont les causes fondamentales du développement des propriétés catalytiques dans les nanomatériaux. Essentiellement, lorsque les particules deviennent suffisamment petites (à l'échelle nanométrique), leur courbure prononcée entraîne la présence d'un grand nombre d'atomes en surface, faiblement liés à la structure cristalline interne. En conséquence, ces particules présentent une énergie de surface considérable et démontrent une réactivité accrue. Les atomes de surface sont considérés comme étant dans un état physiquement instable et chimiquement actif, ce qui les rend propices à intervenir dans de nombreuses réactions chimiques. On peut ainsi affirmer que la raison principale de l'émergence des propriétés catalytiques des nanomatériaux tient à leur rapport surface/volume très élevé. Plus ce rapport est important, plus les propriétés catalytiques des nanomatériaux sont prononcées, en raison de l'augmentation corrélative de l'énergie de surface [13-14].

I.5. Domaines d'application des nanomatériaux synthétisés

Tableau I- 1. Les applications des nanomatériaux [15].

Nanomateriaux	Application
Les nanoparticule	Ils sont utilisés dans l'alimentation, les textiles, les peintures et les revêtements, les cosmétique, les domaines médicales.
Les nanofibre	Application dans les couches conductrice des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques.
Les nanocomposites	Dans le domaine de la pétrochimie, l'utilisation des nanocomposites dans la composition de catalyseurs et de co-catalyseurs, d'additifs et de lubrifiants, ou encore sous forme de matériaux destinés à la fabrication d'équipements utilisés dans les installations pétrochimiques et en ingénierie chimique. Dans le traitement des eaux, que ce soit pour la décontamination, le dessalement ou la purification.

Nanoporeux	L'utilisation des matériaux nanoporeux est large et concerne les domaines de la catalyse, de la santé, de l'énergie, de l'environnement et du développement durable. Dans le cas de la séparation ou du stockage de molécules, la connaissance des caractéristiques texturales est fondamentale.
------------	--

I.6. Les avantages et les inconvénients des nanomatériaux

I.6.1. Avantages

Les nanomatériaux possèdent des propriétés uniques grâce à leur taille nanométrique, une meilleure conductivité thermique et électrique, et des propriétés mécaniques accrues (résistance, légèreté, flexibilité) différentes de celles observées dans leurs formes massives.

Ils permettent des avancées dans le domaine médical, notamment dans le diagnostic, le traitement ciblé des maladies, la libération contrôlée de médicaments, et la création de biomatériaux pour les implants et la régénération tissulaire.

Ils sont utilisés dans des applications environnementales telles que la dépollution, le traitement des eaux, la purification de l'air et des sols, ainsi que la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Leur surface spécifique élevée rend ces métaux plus réactifs et particulièrement efficaces dans le domaine de la catalyse [16].

I.6.2. Inconvénients

Le danger potentiel provient de leur petite taille, qui facilite leur passage à travers les cellules de l'organisme par les voies respiratoires, cutanées et digestives, puis vers la circulation sanguine et les organes internes, et causer des inflammations, du stress oxydant, des dommages cellulaires ou des effets toxiques à long terme [17].

Leur impact environnemental est préoccupant, car les nanoparticules peuvent contaminer l'air, l'eau et les sols, affecter les écosystèmes, et entraîner des effets toxiques sur la faune et la flore.

Les nanoparticules peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et les écosystèmes, entraînant des effets imprévus.

Certaines nanoparticules, comme les poudres, peuvent être inflammables et explosives, posant des risques pour la sécurité [16].

I.7. Les métaux de transition

Les métaux de transition tirent leur appellation de leur position dans le tableau périodique des éléments. En effet, lorsqu'on progresse d'un élément à l'autre au sein d'une même période, un électron est successivement ajouté à l'orbitale d des atomes. Sur le plan chimique, les métaux de transition sont définis comme des éléments capables de former au moins un ion possédant une sous-couche d partiellement remplie [18].

I.8. Généralité sur l'Oxyde de Zinc

I.8.1. Définition

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO . Il est synthétisé généralement sous forme de poudre blanche, insoluble dans l'eau, c'est un additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux. L'oxyde de zinc se trouve dans la terre sous la forme de Zincite minérale, contenant, en général, une certaine quantité de Manganèse et d'autres éléments. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de la classe II-VI, de type n, car le Zinc et l'Oxygène appartiennent respectivement à la deuxième colonne du tableau périodique des éléments. Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes : une bonne transparence, une mobilité des électrons importante, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante, et il y a d'autres propriétés électriques, structurales... [14].

I.8.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

I.8.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde de Zinc existe sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende et la forme hexagonale (Wurtzite). Dans les conditions standards, la structure hexagonale compacte de type Wurtzite (figure. 1), est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la forme blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques. La structure rocksalt, elle n'est obtenue que sous des pressions élevées. Le ZnO appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, les paramètres de maille A et C sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm. La structure de l'oxyde de Zinc peut être représentée par deux mailles hexagonales compactes, l'une d'ions Zn^{2+} , l'autre d'ion O^{2-} , décalée l'une par rapport à l'autre suivant la déviation de l'axe c d'une distance [19].

I.8.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion dans l'intervalle ultra-violet. Les différentes ondes des photoluminescences ont été

observées, elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm) au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm). L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs. L'indice de réfraction d'un semi-conducteur et surtout sa variation en fonction de la longueur d'onde sont des connaissances nécessaires pour modéliser correctement un dispositif optique utilisant ce matériau [20].

I.8.2.3. Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

Tableau I- 2. Les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de zinc [21].

Propriété	Valeur
La masse molaire	$M=81.37\text{g}$
Température de fusion	$T=1975^{\circ}\text{C}$
Paramètre de maille	$a=3.249\text{\AA}$, $c=5.205\text{\AA}$
La densité	$d=5.06\text{g/cm}^3$
La force de la liaison chimique O-Zn	66 kcal/mol
Une résistivité électrique	À 1073°K $\rho = 67 \Omega.\text{m}$ À 1623°K $\rho = 1.2.10^{-2} \Omega.\text{m}$
Température d'ébullition	Entre 1370 et 1400
La pression de la vapeur	À 1300°C est 200N/m^2 À 1400°C est 400N/m^2

I.9. Dioxyde de titane

I.9.1. Définition

Le TiO_2 est une substance chimique inorganique qui existe sous différentes formes, et à différentes échelles, micrométriques (TiO_2 fin) et nanométriques (TiO_2 ultra-fin) [1].

Tableau I- 3. Comparaison des propriétés granulométriques et de la surface spécifique du TiO_2 (forme micro et nanométrique)

	Diamètre	Surface spécifique BET	Surface spécifique volumique
Dioxyde de titane fin	0,1 à 0,4 μm	5 à 15 m^2/g	20 à 60 m^2/cm^3
Dioxyde de titane ultra-fin	10 à 50 nm	10 à 300 m^2/g	40 à 1 200 m^2/cm^3

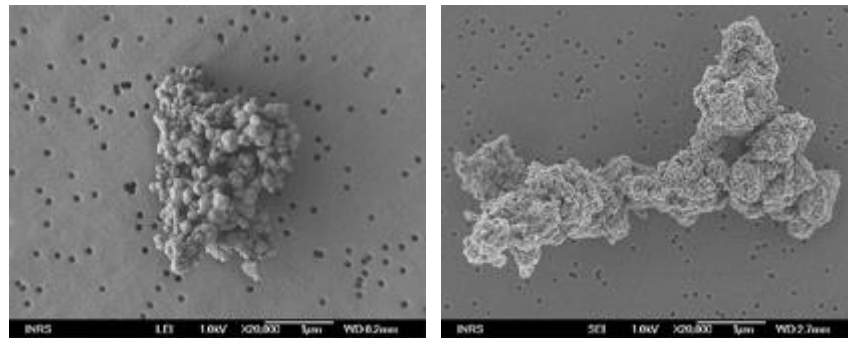


Figure I-8. Structure de dioxyde de titane.

À l'échelle nanométrique, le dioxyde de titane est l'un des cinq nanoparticules les plus utilisées dans l'industrie. Elles sont utilisées comme photocatalyseurs et se retrouvent dans de nombreux produits, notamment les médicaments, les aliments transformés, les aliments transformés, les pigments blancs pour cosmétiques, les textiles, les peintures et les crèmes solaires.

I.9.2. Propriétés de dioxyde de titane

I.9.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane TiO_2 peut être trouvé dans la nature sous trois principales formes cristallines présentes dans les espèces minérales suivantes : rutile et anatase et brookite, plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) et des phases obtenues sous haute-pression [22].

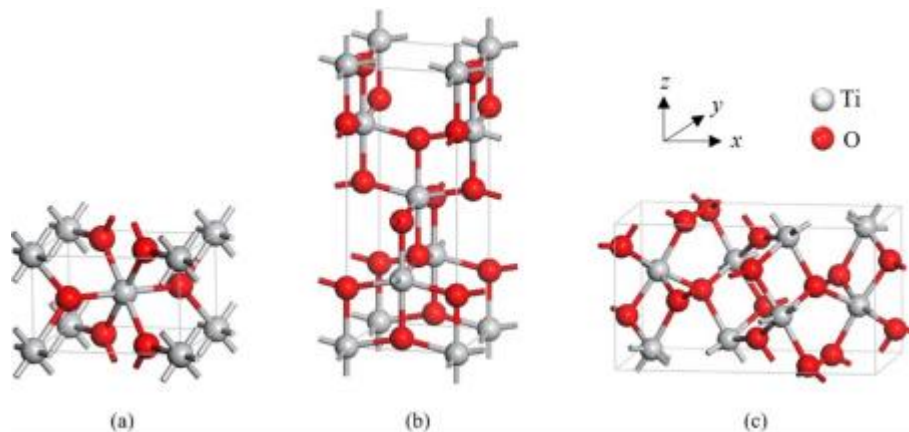


Figure I-9. La cellule unitaire primitive de (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite TiO_2 [23]

Ces polymorphes sont constitués d'octaèdres de base, dans lesquels six anions oxygène sont coordonnés à trois cations titane (IV), ce qui correspond à la formule $\text{TiO}_{6/3}$, ou TiO_2 . Lors de leur agencement dans l'espace tridimensionnel, ces unités octaédriques s'assemblent et se déforment de manière spécifique à chaque phase, ce qui engendre des motifs de cristallinité distincts. Ainsi, les trois polymorphes diffèrent par leur forme, leur structure, leur densité et

leur indice de réfraction. Le rutile se caractérise par une stabilité structurale relativement élevée, avec des transitions de phase peu fréquentes lors de sa synthèse ou de son utilisation. L'anatase et la brookite, étant métastables, peuvent subir une transformation thermique en rutile, plus stable thermodynamiquement, selon l'application industrielle du minéral [24].

I.9.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le dioxyde de titane (TiO_2) est une substance inorganique solide blanche, cristalline, inodore, incombustible et peu soluble dans les solutions usuelles. En effet il est insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'alcool, et il est soluble dans l'acide sulfurique concentré chaud, le fluorure d'hydrogène ou les alcalis [25].

Tableau I- 4. Propriétés physico-chimiques [26].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	79,8658 g.mol ⁻¹
Température de fusion	1 855 °C
Température d'ébullition	2 500-3 000 °C
Dureté Mohs	Anatase 5,5-6 Rutile 6-7
Indice de réfraction dans l'air	Anatase 2,55 Rutile 2,75

I.9.2.3. Propriétés optiques

Le TiO_2 possède une stabilité chimique élevée et montre une transparence élevée dans le visible et la région infrarouge du spectre alors qu'il est absorbant dans la région UV. La variation des films optiques se traduit à l'inverse de la variation de l'épaisseur de 3,6 eV à 3,8 eV respectivement. Son insensibilité à la lumière visible du fait de sa bande interdite de 3,2 eV. Parmi les écuries cristallines des trois phases, le rutile a l'indice le plus élevé supérieur à celui de la variété anatase. Ceci, associé à un coefficient de diffusion élevé de la lumière visible [27].

Le TiO_2 est un semi-conducteur à base d'oxyde métallique, présente une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [27].

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, La figure (I.8) illustre l'absorption du TiO_2 dans le domaine de l'ultraviolet.

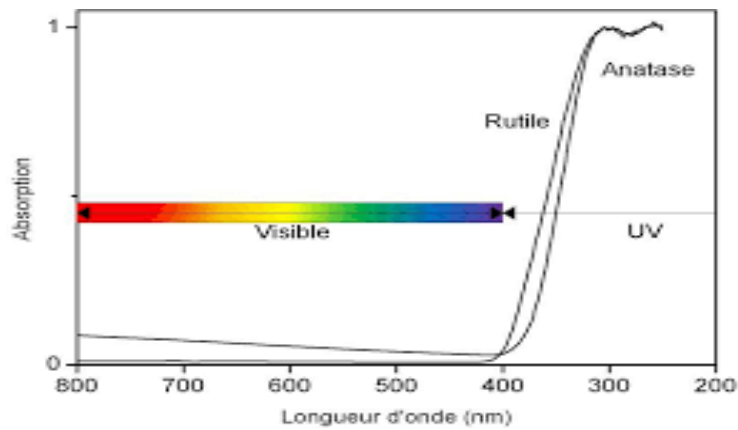


Figure I-10. Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV[27].

I.10. Bismuth

I.10.1. Définition bismuth

Le bismuth a un symbole chimique (Bi) est un métal de structure électronique [Xe] 4f 14 5d 10 6s 2 6p 3. Le bismuth est un métal fragile, de couleur blanc argenté, mais souvent teinté de jaune. Ce métal non toxique et diamagnétique est respectueux de l'environnement et trouve des applications dans la pharmacie et l'électronique [28].

I.10.2. Propriété de bismuth

I.10.2.1. Propriétés structurales

Le bismuth adopte une structure cristalline rhomboédrique, avec une maille primitive de 2 atomes par maille (fig1.3) et avec une maille conventionnelle qui adms une forme hexagonale avec 6 atomes par maille et de paramètres de maille $a = 4.5332 \text{ \AA}$ et $b = 11.796 \text{ \AA}$, et un rayon atomique $r = 0.152 \text{ nm}$ [29].

I.10.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le bismuth a un faible gap et une très faible densité de charges libres et il est classé parmi les semi-métaux. Le gap du bismuth a des propriétés physiques remarquables. La bande de conduction et la bande de valence se recouvrent peu. Si on exclut le mercure, c'est le bismuth qui a la conductivité thermique la plus basse de tous les métaux et c'est aussi le matériau le plus diamagnétique. Sa résistance électrique et son effet Hall sont considérables.

Tableau I-5. Propriétés physico-chimiques du bismuth.

Propriétés	Valeurs
Masse atomique	208.98
Le nombre atomique	83
Point de fusion	271.4°C
Point d'ébullition	1564°C

L'énergie de fusion	51816 J. Kg ⁻¹
Masse volumique	9.80.cm ⁻³ à 20°C

I.10.2.3. Propriétés électriques

Le bismuth a des propriétés thermoélectriques importantes [8, 9]. Ce matériau a la possibilité de transformer l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa. Le potentiel d'équilibre de ce matériau est positif ($E = 0,308 \text{ V/SHE}$). C'est donc un matériau presque noble. Le bismuth est utilisé dans les alliages polymères conducteurs pour renforcer leur résistance contre la corrosion [29].

I.10.2.4. Propriétés optiques

Le bismuth a des propriétés optiques remarquables. En effet, lorsque les nanoparticules (NPs) de Bi interagissent avec la lumière, elles sont le siège d'oscillations collectives des électrons libres de la bande de conduction c'est le phénomène de résonance plasmonique de surface (SPR). Ce phénomène présente une forte absorption optique dans le domaine UV et le visible [29].

I.11. Chrome

I.11.1. Définition

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, il appartient au groupe 6 (ou VI B) du tableau périodique, sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$. Cet élément est un métal de transition, présente quatre isotopes stables (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr) avec des abondances naturelles respectives de 4.35 %, 83.79 %, 9.50 % et 2.36 % [Shields et al. (1966)]. Parmi ces isotopes, trois sont non-radiogéniques (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{54}Cr), et un (^{53}Cr) est radiogénique [30].

I.11.2. Propriété de chrome

I.11.2.1. Propriétés Structurale

Le chrome est un métal blanc grisâtre susceptible d'acquérir un beau poli. Sa structure cristalline est cubique centré, (arête 2.8 angströms) [31].

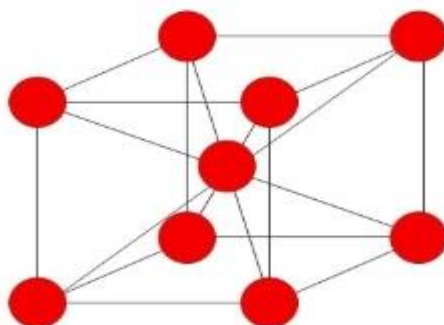


Figure I-11. Structure de Chrome

I.11.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il est extrêmement résistant à la corrosion et au ternissement. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou l'acide nitrique (HNO_3) concentrés ou dilués.

Ces principales caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I- 6. Les propriétés physico-chimiques de chrome

Propriétés	Valeurs
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹

Naturellement le chrome présent dans l'environnement (approx 0,02% de la croûte terrestre) qui se trouve sous plusieurs degrés d'oxydation (ou états de valence), les trois principaux sont :

- **Cr II⁺** : Les sels bivalents sont instables et peu utilisés ; ils correspondent à l'oxyde chromeux CrO .

- **Cr III⁺** : Les sels trivalents sont très utilisés. L'état d'oxydation le plus stable correspond à l'oxyde chromique Cr₂O₃.
- **Cr VI⁺** : Les sels hexavalents sont les plus dangereux. Ils sont très utilisés et correspondent à l'anhydride chromique CrO₃ [32].

I.12. Conclusion

Les nanomatériaux sont aujourd'hui largement utilisés dans de nombreux domaines tels que l'industrie, la santé et l'alimentation. Grâce à leurs propriétés spécifiques, ils offrent également de nouvelles solutions pour le traitement des eaux, notamment pour l'élimination de polluants difficiles à traiter par les méthodes conventionnelles. En effet, ces matériaux possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption, leur permettant de fixer à leur surface des atomes, des ions ou des molécules polluantes [33].

Références Bibliographiques

- [1] : G. Kerbaol, Santé et sécurité de travail, INRS, 2023.
- [2] : C.M. Gavrilesco, C. Pascliw, P. Horjinec, D.M. Sotropa, R.M. Barbu, The Advantages and disadvantages of nanotechnology, volume 10, 1-7, 2018.
- [3] : ISO 80004-1 :2023 Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 1 : Vocabulaire "cœur".
- [4] : A. Rousset, Sur quelques aspects des nanomatériaux, volume 11, 288, 2005.
- [5] : P. CARLIER, Les nanogéodynamique une spécialité lilloise.
- [6] : O. BAJJOU, Méthodes de synthèse des nanomatériaux (Mémoire de master), faculté des sciences de fés, 2012.
- [7] : L.A. HADJ ALI, Etude comparative des propriétés physiques des nanomatériaux (effet de la dimensionnalité), Université Mohamed El Bachir EL Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2022.
- [8] : K. Rawat, Nanofibres : innovation for the future of materials science, 2024.
- [9] : P. Rabu, Nanomatériaux et nanotechnologie : quels nanomonde pour la future ? 23, 1-23
- [10]: J. Abraham, S.C. George, nanoscale processing, volume 23, 71-101, 2021.
- [11]: B. Mekuye, B. Abera, nanomaterials: an overview of synthesis, classification, characterization, and applications, volume 8, 486-501, 2023.
- [12]: K.Abdi, H.Essaid, synthèse et caractérisation des nanocomposites à base des oxyde métalliques, en présence des liquides ionique (Mémoire de master), université Ibn Khaldoun Tiaret, 2020.
- [13]: E.Kianfar, catalytic proprties of nanomaterials and factors affecting it, 2-5, 2020
- [14]: R. Messaidia, Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co précipitation application à la photodégradation de méthyle orange (Mémoire de Master), Université badji Mokhtar Annaba, 2018.
- [15] : N. Zznina, A. Abbassi, les nanocomposites à matrice polymère : préparation caractérisation et application Etude bibliographie, université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, 2022.
- [16] : Rapport du groupe d'expert, Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement, 2006.
- [17] : Nanomateriaux-AFSSET-Juillet2006.
- [18] : Futura, métal de transition, 2009.
- [19] : A. Dahmoun, S. Gherbi, élaboration et caractérisation des nanostructure d'oxyde de zincpar le procédé chimique (CBD) (Mémoire de Master), université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2013.
- [20] : Y. Boudiaf, W. Rehab, élaboration et caractérisation des nanopoudre de Zn O pure et dopées avec le Ga par la méthode sol- gel, Université Mouhamed khidar Biskra, 2020.

Références Bibliographiques

- [21] : R. Bakri, Etude du système ZnO Ain- ZRN (Mémoire de Magister), Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2012.
- [22] : M. Mammeri, Etude des propriétés physicochimiques des couche de TiO₂ dopée cobalt (Co) préparées par la technique Dip – coating (Mémoire de Master), université Ibn Khaldoun Tiaret, 2019.
- [23] : Samat MH, Ali AMM, Taib MFM, Hasan OH, Yahya MZA (2016) Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂. Res Phys 6:891–896.
- [24] : A.D.Rcovita, Titanium dioxide struture impact and toxicity, 2022.
- [25] : Département of Health and Human sowices, occupational exposure to titanium dioxide, 1-140.
- [26] : P. Blanchart, propriétés de l'oxyde de titane, 2021.
- [27] : K. Mehenni, I. Aleiat, l'effet de la température et de l'épaisseur sur les propriétés des couches de TiO₂ déposées par sol gel (Dip- coating) (Mémoire de Master), Université Mohammed Khidar Biskra, 2020.
- [28] : C. Trento, bismuth propriétés et utilisation des éléments, 2026.
- [29] : L. Ifticene, Analyse des premiers stades de dépôt de bismuth sur n-si (111) par les modèles schanrifker et Hills (SH), scharifkeret mostany (SH) et stranki krastanov (Sk), Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2025.
- [30] : Mélie Cornet. Nouvelles utilisations des isotopes du chrome comme traceurs environnementaux. Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2021. Français. ⟨NNT : 2021LYSEN050⟩. ⟨tel-04396453⟩.
- [31] : T.E. Mohamadi, influence du chromage sur les caractéristiques mécaniques d'un acier faiblement alliée de types (XC100) traité, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [32] : A. Hamidia, Elaboration de revêtement de chrome à partir du chrome trivalent complexé (Mémoire de Master), Université 8 Mai 1945 Guelma, 2013.
- [33] : France nature environnement, nanomatériaux au secours de nos eau.

Chapitre II.

La pollution de l'eau

II.1. Introduction

La croissance démographique et l'industrialisation rapide ont entraîné une augmentation significative des rejets de polluants organiques dans l'environnement, notamment les colorants, les antibiotiques, les dérivés phénoliques et les pesticides.

Ces composés sont particulièrement préoccupants en raison de leur forte toxicité, de leur persistance et de leurs structures complexes, qui les rendent difficiles à biodégrader. Leur accumulation dans les écosystèmes aquatiques perturbe l'équilibre écologique et représente un risque important pour la santé humaine.

Diverses technologies de traitement conventionnelles, telles que l'adsorption, la filtration membranaire et les procédés biologiques, ont été largement utilisées pour l'élimination de ces polluants. Cependant, bien qu'elles soient efficaces dans une certaine mesure, elles présentent des limites importantes, notamment l'absence de minéralisation complète, la génération de sous-produits et une efficacité réduite face à des concentrations élevées ou à des composés stables.

Dans ce contexte, les systèmes photocatalytiques apparaissent comme une solution prometteuse pour la dégradation des polluants organiques, en particulier les colorants et les dérivés phénoliques, grâce à leur efficacité dans des conditions de fonctionnement douces et leur capacité à limiter la formation de sous-produits nocifs [1].

II.2. La pollution des eaux

II.2.1. Définition

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eaux usées issues de nos activités domestiques, ainsi que des diverses activités industrielles et agricoles [2].

II.3. Sources de pollution des eaux

II.3.1. Pollution d'origine agricole

L'agriculture est une autre source majeure de pollution de l'eau, principalement à travers l'utilisation excessive de pesticides et d'engrais chimiques. Ces produits, utilisés pour augmenter les rendements agricoles, se retrouvent souvent dans les rivières, les lacs et les nappes phréatiques, causant des phénomènes comme l'eutrophisation, où la prolifération d'algues prive l'eau d'oxygène, menaçant ainsi la vie aquatique. Les engrais riches en nitrates et phosphates

affectent également la qualité de l'eau potable. Dans certaines régions, l'eau contaminée devient impropre à la consommation et nécessite des traitements coûteux pour être purifiée [3].

II.3.2. Pollution d'origine industrielle

Les industries sont parmi les plus grands contributeurs à la pollution de l'eau. Ils utilisent de l'eau dans les processus (refroidissement, lavage, extraction, mise en solution, etc.). Les usines rejettent souvent des produits chimiques toxiques tels que les coulerons, la matière organique, et l'hydrocarbure dans les rivières et les lacs. Ces substances contaminent non seulement l'eau potable, mais perturbent également les écosystèmes aquatiques en empoisonnant la faune et la flore. Parmi cette industrie textile et pétrochimique [3,4].

II.3.3. Pollution domestique et urbaine

Les eaux usées urbaines sont des eaux dégradées par les activités des humaines. Elles proviennent de l'usage domestique quotidien comme l'eau que nous consommons à la maison pour les différents besoins quotidiens, On distingue :

- Les eaux ménagères : issues des cuisines et des salles de bain. Elles contiennent des solvants, des graisses et des matières organiques.
- Les eaux vannes : elle provenant des toilettes. Elles sont chargées de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

Les eaux usées urbaines incluent également les rejets provenant des activités domestiques artisanales, des commerces et installation collectives telles que les hôpitaux, les écoles, l'hôtel [4].

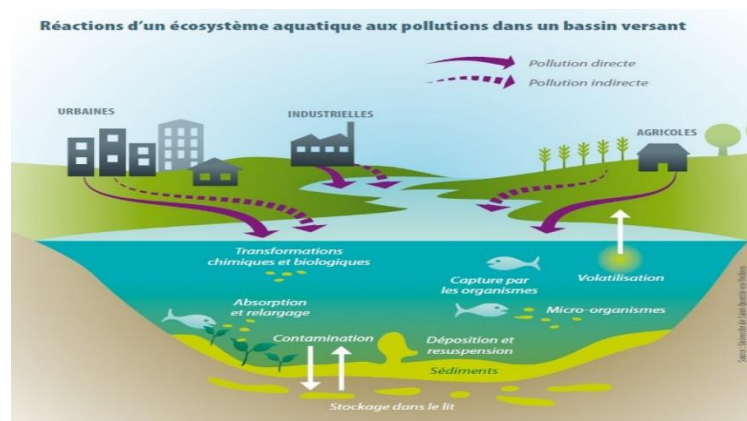


Figure II- 1. Différentes sources de pollution de l'eau [5].

II.4. Les principaux polluants d'eau

II.4.1. Polluants chimiques

Ce sont des substances minérales toxiques dans les cours (les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sels) ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique et dangereux sur l'environnement et les être vivant. Les polluants chimiques sont

classés en : substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les détergents, les colorants et autres éléments toxiques. Ces substances sont les résultats des industries chimiques [6].

II.4.2. Polluants radioactifs

La contamination de l'eau par les substances radioactives constitue un problème de plus en plus important et dangereux. Les principales sources des déchets radioactif sont les explosions nucléaires et les industries qui utilisant l'énergie atomique ainsi que de l'emploi des isotopes radioactifs dans les domaines médicaux [6].

II.4.3. Polluants biologiques

Ils comprennent les organismes libres et les agents pathogènes, Les protozoaires, Les bactéries pathogènes, Les virus.

II.4.4. Polluant physique

Ce sont les éléments solides entraînés par l'eau. Ils se subdivisent en plusieurs catégories selon leur nature et leur dimension :

- Les éléments grossiers : leur dimension est suffisamment grande. Dans les eaux de surface, ces éléments sont généralement les brindilles, les feuilles, les arbres...etc.
- Les sables : les sables sont des particules minérales d'une certaine dimension. Ils sont généralement à base de silice ou de composition minérale équivalente.
- Les matières en suspension (MES) : elles sont rencontrées dans les eaux (essentiellement superficielles). Elles sont constituées de quartz, d'argiles, de sels minéraux insolubles, de particules organiques composées de micro-organismes, et de produits de dégradation animaux ou végétaux (Marcel Dore, 2006) [6].

II.5. Les colorants

II.5.1. Définition des colorants

Les colorants tous substances colorées ou non qui, capable de se fixer ou se dissout dans un support de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur [7].

Les matières colorantes sont des composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La lumière blanche se transforme en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion, grâce à l'absorption sélective d'énergie par des groupes d'atomes appelés chromophores. La relation entre la longueur d'onde absorbée et la couleur observe est donnée dans le tableau ci-dessus.

Tableau II- 1. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [8].

Région absorbée	Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur observée (transmise)
Violet	400	Jaune verdâtre
Bleu nuit	425	Jaune
Bleu	450	Orange
Bleu vert	490	Rouge
Vert	510	Pourpre
Jaune vert	530	Violet
Jaune	550	Bleu nuit
Orange	590	Bleu

II.5.2. Classification des colorants

Il existe plusieurs façons de classer les colorants, par exemple selon leur structure chimique, leur charge ionique et leurs applications.

II.5.2.1. Selon la structure chimique

- **Les colorants azoïques**

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azoïques (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, attendu qu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [9].

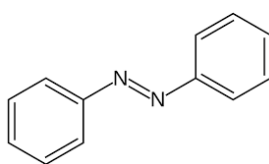


Figure II- 2. Structure du colorant azoïque.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont des composés dérivés de l'anthracène présente un chromophore constitué d'un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

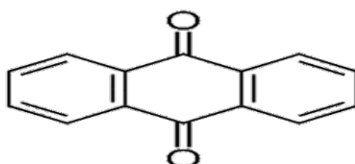


Figure II- 3. Structure du colorant anthraquinonique.

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [7].

- **Les colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués. Au moins un de ces groupes porte un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique [7].

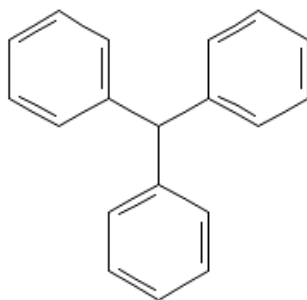


Figure II- 4. Structure des colorants triphénylméthanés.

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton ; ils se retrouvent également dans certaines applications biologiques et médicales [10].

- **Les colorants xanthènes**

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Cette famille de colorants est caractérisée par une intense fluorescence ; la fluorescéine est le composé le plus connu [11].

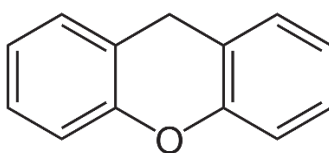


Figure II- 5. Structure du colorant xanthène

Les colorants xanthènes sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [11].

II.5.2.2. Classification selon la charge ionique

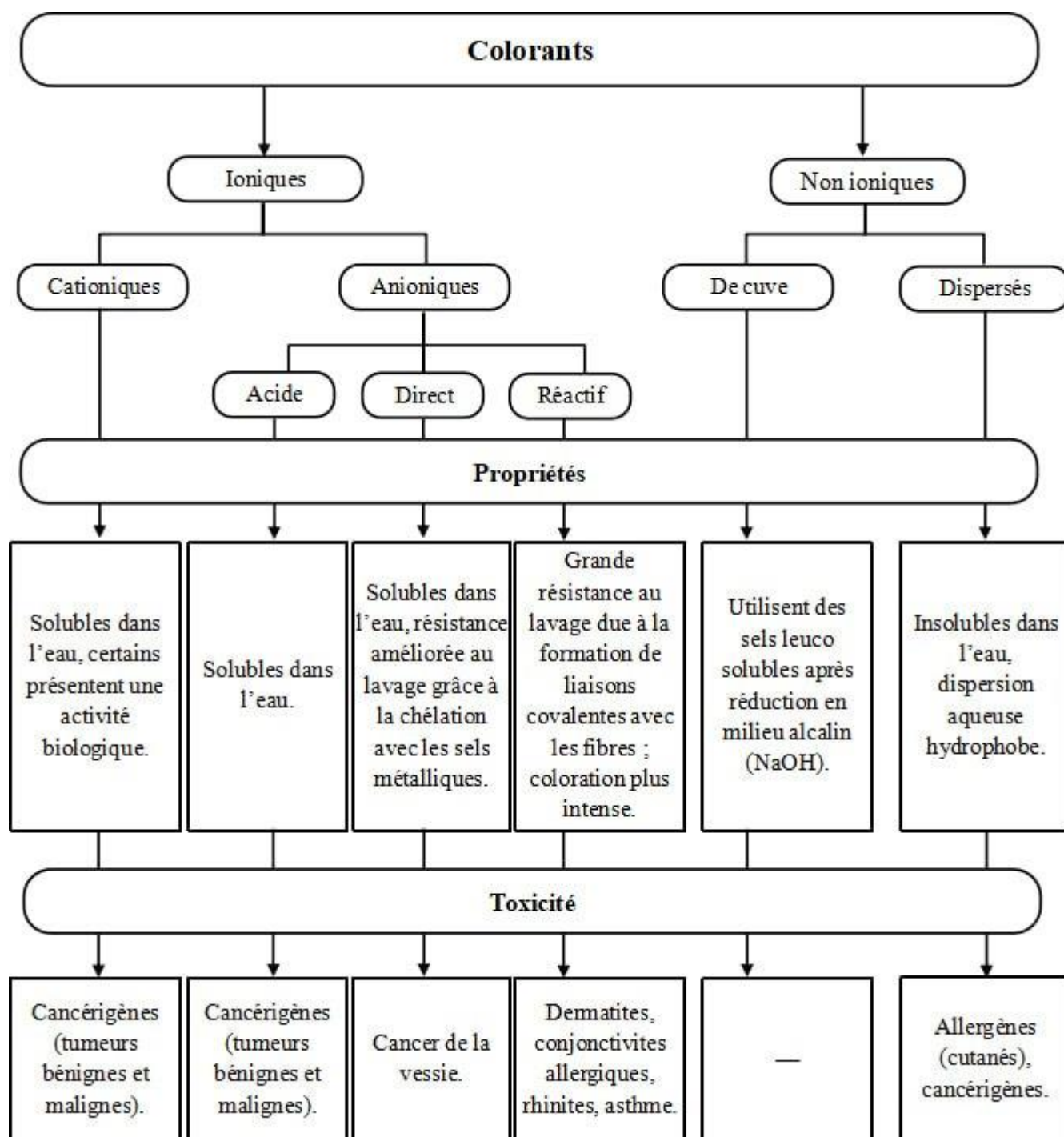


Figure II- 6. Classification des colorants en fonction de leur charge ionique et de leurs propriétés et toxicité correspondantes [12].

II.5.3. Toxicité des colorants

Les colorants utilisés dans différentes industries, notamment l'industrie textile, peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé. Leur présence dans les eaux usées et leur faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes,

favorisent leur persistance dans le milieu naturel et augmentent leur toxicité, soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.[13]

II.5.3.1. Effets des colorants sur l'environnement

- La libération de nitrates et de phosphates dans le milieu naturel favorise le phénomène d'eutrophisation des cours d'eau et des eaux stagnantes, entraînant une prolifération excessive des plantes aquatiques, ce qui provoque un appauvrissement en oxygène dans les couches profondes des milieux aquatiques.
- La présence des colorants dans les eaux usées exerce une toxicité importante sur la vie piscicole et d'autres organismes aquatiques.
- L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau favorise l'apparition de mauvais goûts, d'odeurs pestilentielles et d'une prolifération bactérienne.
- Les colorants modifient l'aspect naturel des eaux en leur conférant une coloration anormale.
- En interférant avec la transmission de la lumière, les colorants inhibent le processus de photosynthèse des plantes aquatiques.
- En raison de leur faible biodégradabilité, les colorants synthétiques persistent longtemps dans l'environnement.
- Certains colorants peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et être transférés le long de la chaîne alimentaire, ce qui entraîne des concentrations élevées de substances toxiques chez les organismes situés au sommet de la chaîne alimentaire [13,10].

II.5.3.2. Effets des colorants sur la santé humaine

- La dégradation de certains colorants peut produire des sous-produits présentant des effets mutagènes, génotoxiques et tératogènes.
- Certains colorants ou leurs produits de dégradation possèdent un potentiel cancérigène et ont été associés à différents types de cancers, notamment ceux de la thyroïde, du foie, des poumons, des reins et de la peau, ainsi qu'à des tumeurs des glandes surrénales.
- Certains colorants peuvent agir sur le système nerveux central et perturber certaines fonctions biologiques.
- L'exposition à certains colorants peut entraîner l'inhibition ou le déficit de certaines enzymes ainsi qu'une augmentation de la perméabilité intestinale [13,10].

II.6. La dégradation

Le traitement des eaux usées peut être assuré par différentes méthodes, selon la nature des polluants à éliminer. Parmi les principales techniques utilisées, on distingue les procédés physiques, chimiques et biologiques.

II.6.1. Procédés physiques

Les procédés physiques reposent principalement sur la séparation des polluants sans modification de leur structure chimique. Parmi les techniques les plus utilisées figurent l'adsorption et la filtration membranaire. L'adsorption est largement employée en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa grande efficacité dans l'élimination des contaminants. Quant à la filtration membranaire, elle utilise des membranes semi-perméables permettant de retenir sélectivement les polluants selon leur taille, leur charge ou leur solubilité. Selon la taille des pores, elle regroupe la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [1].

II.6.2. Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement utilisées lorsque les procédés biologiques s'avèrent inefficaces. Elles peuvent également être employées comme étape de prétraitement avant les traitements biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée au traitement des eaux usées contenant des polluants toxiques et/ou non biodégradables à des concentrations élevées que les autres procédés ne peuvent éliminer ou transformer en produits biodégradables et moins toxiques. Cette technique repose sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydantes telles que O_3 , H_2O_2 , O_2 et $\bullet OH$. Ces espèces chimiques sont capables de dégrader les composés organiques jusqu'au stade de la minéralisation. Ainsi, l'oxydation chimique constitue un procédé efficace pour le traitement des polluants organiques [14].

II.6.3. Procédés biologiques

Les procédés biologiques reposent sur la biotransformation microbienne des polluants. Ils font appel à différents organismes tels que les bactéries, les champignons et les plantes dans le cadre de la phytoremédiation. Bien que ces techniques soient adaptées à de nombreux polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables aux effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité pouvant entraîner la mort des micro-organismes ou de leur faible biodégradabilité. De plus, ces procédés génèrent d'importantes quantités de boues biologiques nécessitant un traitement supplémentaire [14].

II.7. Les procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancée sont des techniques de traitement des eaux ayant connu un développement rapide au cours des dernières années. Ils visent principalement la minéralisation des polluants organiques en CO_2 , H_2O et ions inorganiques. Lorsque la minéralisation totale n'est pas possible, ils permettent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et biodégradables. Contrairement aux méthodes physiques basées sur la séparation ou le transfert de matière, les procédés d'oxydation chimique assurent la destruction des polluants sans changement de phase. De plus, ils fonctionnent généralement à température et pression ambiantes et produisent peu de déchets secondaires.

Les POA reposent sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), caractérisés par une très forte réactivité et un grand pouvoir oxydant. Peu sélectifs, ces radicaux sont capables de dégrader une large variété de polluants organiques.

Aujourd'hui, il existe une grande variété de procédés d'oxydation avancée permettant la génération des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$). En raison de leur forte réactivité et de leur grande instabilité, ces radicaux doivent être produits en continu par différents procédés photochimiques et non photochimiques (chimiques, électrochimiques). Le tableau (II.2) présente une classification des procédés d'oxydation avancés [15].

Tableau II- 2. Classification des procédés d'oxydation avancés [16].

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse	UV / H_2O_2 / O_3
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

Ces techniques constituent une alternative intéressante pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables.

II.8. Photocatalyse

II.8.1. Définition

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve des nombreux domaines d'application, en particulier au Japon. La plupart d'entre eux utilisent des

matériaux à base de dioxyde de titane (TiO₂). Cette méthode est utilisée dans la dépollution de l'eau, de l'air et dans le domaine de l'énergie par des systèmes capables de stocker l'énergie solaire, telles que les cellules solaires (cellules photovoltaïques sensibilisées par des colorants pour la production d'électricité) [17].

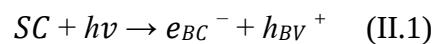
II.8.2. Mécanisme et principe de la photocatalyse

- **Adsorption à l'obscurité**

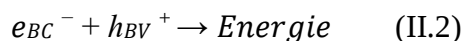
La fixation des réactifs sur la surface du photocatalyseur (adsorption) pour but d'établir l'équilibre adsorption-désorption et de déterminer la quantité de polluant adsorbée. Les sites où les molécules adsorbées se fixent, sont appelés sites actifs.

- **Activation du photocatalyseur**

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'absorption d'un semi-conducteur des photons dont l'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (gap) E_g , cela permet aux électrons de se déplacer de la bande de valence BV vers la bande de conduction BC. Cet électron cause une lacune électronique, également appelées trous sont ainsi générées dans la bande de valence.

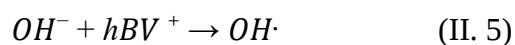
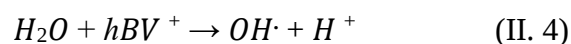
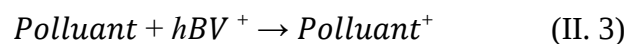


Les paires électron-trou photogénérés peuvent se recombiner à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface en un temps très court. La présence des pièges des porteurs évitent la recombinaison rapide. La recombinaison provoque une perte d'énergie qui est généralement traduite par un dégagement de chaleur. Les charges qui migrent vers la surface sans se recombiner peuvent participer à une série de réactions d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées en surface du catalyseur



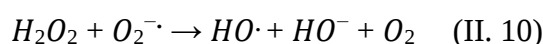
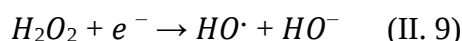
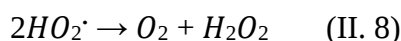
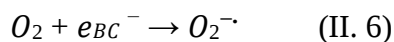
- **Réactions de surface**

Les trous photoinduits peuvent réagir directement avec le polluant adsorbé (Equation II.3), comme ils peuvent oxyder des molécules d'eau (Equation II.4) ou des anions hydroxyles (Equation II.5) pour former des radicaux hydroxyles HO. Très réactifs, participant à la dégradation des contaminants.

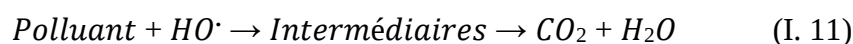


Les électrons peuvent réduire l'oxygène dissous dans l'eau pour former des radicaux superoxydes O₂⁻ (Equation II.6 ces derniers réagissent avec H⁺ pour générer des radicaux

hydroperoxydes HO_2 (Equation II.7) dont la combinaison conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Equation II.8). Ensuite, le H_2O_2 réagit avec l'électron (Equation II.9) et le radical $O_2^{\cdot-}$ (Equation I.10) pour former des radicaux $HO^{\cdot}$ capable d'oxyder les polluants organiques.



Les radicaux $HO^{\cdot}$ générés réduisent les impuretés organiques en composés intermédiaires qui sont encore dégradés par la même réaction jusqu'à ce que le CO_2 et l'eau soient libérés comme sous-produits.



Les étapes décrites ci-dessous peuvent être résumées sur la figure II.7 [18].

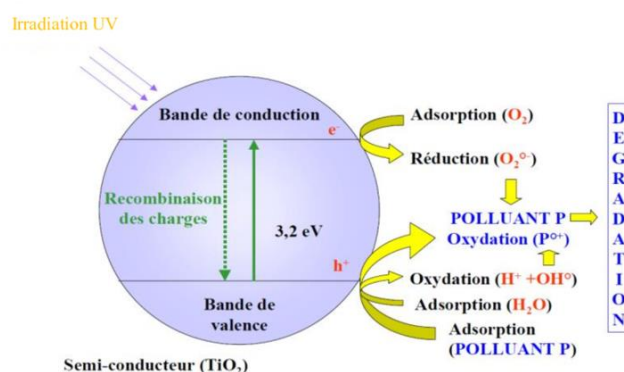


Figure II- 7. Principe de la photocatalyse.

II.9. Les polluants étudiés

II.9.1. Bleu de méthylène

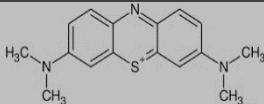
II.9.1.1. Définition

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant synthétique appartenant à la famille des colorants basiques ou cationiques. Il est également connu sous le nom de chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline bleu foncé, soluble dans l'eau. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydratée, dihydratée, trihydratée et pentahydratée, la forme la plus courante étant la trihydratée [19,20].

Les dérivés du bleu de méthylène sont : l'azure de méthylène ($C_{16}H_{18}N_3SO_2$), le violet de méthylène ($C_{14}H_{12}N_2SO$), le rouge de méthylène ($C_{16}H_{18}N_4S \cdot 2(HCl)$) ainsi que la base libre du bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}N_3SOH$) [20].

Le bleu de méthylène est utilisé de manière intensive dans différents domaines tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi ses principaux usages, on peut citer : un colorant vital permettant de marquer certaines structures histologiques et d'accélérer la réduction de la méthémoglobine ; un antiseptique et un antirhumatismal ; la coloration du coton, du bois, de la soie et du papier ; un limiteur optique associé à des polymères pour la protection des yeux contre les lasers de forte intensité ; un photosensibilisateur utilisé dans le traitement de certaines tumeurs malignes ; ainsi que le traitement spécifique de la méthémoglobinémie toxique, etc [20].

Tableau II- 3. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [21].

Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau	40 g/l à 20 °C
Solubilité dans l'éthanol	0,3 g/l à 20 °C
Point de fusion (°C)	180°C
$\lambda_{\max}$ (nm)	663
Structure	

II.9.1.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont, jusqu'à présent, indiqué l'absence de danger lié à son usage comme médicament, à condition que la dose totale administrée ne dépasse pas 7 mg/kg. Toutefois, à des doses élevées, il peut provoquer des douleurs thoraciques, une dyspnée, de l'anxiété, des tremblements, une hypertension, voire une coloration de la peau.

Le bleu de méthylène n'est pas considéré comme fortement dangereux, mais il peut avoir des effets nocifs sur les organismes vivants et les milieux aquatiques. Une exposition aiguë à ce produit peut entraîner : une irritation de la peau et des lésions oculaires permanentes en cas de contact externe ; une respiration rapide ou difficile ainsi qu'une augmentation de la fréquence cardiaque par inhalation ; ou encore une irritation du tractus gastro-intestinal, des nausées, une

transpiration abondante, des troubles mentaux, une cyanose et une nécrose des tissus humains en cas d'ingestion [21].

II.10. Phénol

II.10.1. Définition

Phénol est une matière organique extrait de la matière première de pétrole de formule (C_6H_5OH). Il est Utilisé dans plusieurs domaine tel que fabrication de plastique, l'industrie pharmaceutique, anti oxydent.

Comme l'ensemble des dérivés hydroxylés, les phénols sont des molécules associées par liaisons hydrogène, donc peu volatils. Le phénol, qui est un solide fondant à $43\text{ }^{\circ}\text{C}$.

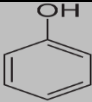
Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : $0,05\text{ ppm}$). Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques. Le phénol lui-même est partiellement miscible à l'eau au-dessous de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, totalement miscible à température plus élevée ; les naphthols sont pratiquement insolubles.

Il est caractérisé en infrarouge ou en Raman par une bande forte de la liaison O–H associée vers $3\ 300\text{ cm}^{-1}$, par une bande aromatique dans la région $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ et, si le noyau porte encore des hydrogènes, par des bandes de la liaison C–H vers $2\ 900\text{ cm}^{-1}$.

Le phénol lui-même forme avec l'eau un hydrate peu stable, fondant à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec décomposition en ses éléments.

En présence d'impuretés, d'humidité ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge. Le phénol se liquéfie en présence de quelques pourcents d'eau (environ 8%). Les mélanges contenant plus de 10% d'eau sont commercialisés sous forme de phénol liquide. À $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22- 24].

Tableau II- 4. Propriétés physiques du phénol

Formule brut	C_6H_5OH
Masse molaire	94.11
Solubilité dans l'eau	80 g/L
Point d'ébullition	181.8°C
Point de fusion	$40.9\text{ }^{\circ}\text{C}$
λ_{max} (nm)	240
Structure	

II.10.2. Toxicité de phénol

a) Sur l'être humain

Le contact de phénol avec la peau et les yeux entraîne des sévères brûlures. L'inhalation de vapeurs exerce un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. L'exposition prolongée peut entraîner une atteinte du système nerveux central ainsi que des lésions rénales et pulmonaires ; cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication se manifeste par divers symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. L'ingestion de 1g de phénol est létale pour les êtres humains [25].

b) Sur l'environnement

- En présence du phénol et de ses dérivés, les cycles physiologiques et biologiques se trouvent fortement perturbés. On note entre autres des dysfonctionnements notamment l'inhibition du développement et de la croissance.
- A de faibles concentrations de 5 à 25 mg.L⁻¹ , il peut mettre en danger la vie des poissons.
- La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donner un goût qui la rend impropre à la consommation.
- La toxicité aiguë du phénol pour les organismes dulçaquicoles a été très étudiée. Les poissons se sont révélés sensibles à des concentrations de 5,02 mg/L [25].

II.11. Conclusion

Le traitement de l'eau désigne le processus d'amélioration de la qualité de l'eau dans le but de servir une utilisation finale. Les utilisations finales les plus courantes sont l'eau potable, l'approvisionnement en eau industrielle, les loisirs aquatiques et le réapprovisionnement des sources environnementales, telles que les rivières et les lacs. Le traitement de l'eau fait à partir des méthodes d'oxydation avancé. Dans notre travail on utilise la méthode de photocatalyse pour faire la dégradation de deux polluants : phénols et bleu méthylène [26].

Références Bibliographiques

- [1] : G. sak, S.Tasar, Organic pollutant degradation through photocatalysis : progress, challenges, and sustainable solutions (Mini Review),1-25, 2025.
- [2] : Association intercommunale pour le démergement et l'épuration des communes de la province de liège, pollution des eaux, 2026.
- [3] : M. Colognoli, Les principales sources de pollution de l'eau et leurs impacts sur l'environnement,2025.
- [4] : C. Djeghader, A. Rehail, w. Ladaycai, N. Mesbah, Evaluation des rejets industriels liquides et leur impact sur l'oued safaf (Région de Skikda), UNIVERSITE 20 AOUT 1955- SKIKDA, 2023.
- [5] : OSI, Perception,Des aventures hors du commun, des projets réels pour le développement durable,2020.
- [6] : k. kara, la pollution de l'environnement, Université Mentouri constantine, 2021.
- [7] : Samiha Hammami. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Sciences de l'environnement. Université de Marne la Vallée, 2012.
- [8] : H.Bouam, C. Soufi, Etude comparative sur la synthèse des oxydes mixtes de structure pérovskite (Mémoire de Master), Université Mohamed khider de Biskra, 2022.
- [9] : C. kermiche, Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d'olives, université Mohamed khidar de Biskra, 2020.
- Marne la Vallée, 2012.
- [10] : R. Houri, M. kebaili, S. Mogdad, elaboration d'un biofilter pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, Université Kasdi – Merbah Ouargla, 2020.
- [11] : S. BENIDIRI, N. HAMMOUDI, Elimination d'un colorant textile par photodégradation catalytique (Mémoire de Master), Université A. MIRA - Bejaïa ,2021.
- [12] : M.R. Yazdani, Engineered adsorptive materials for water remediation, Aalto university publication series, 2018.
- [13] : S. Metiri, A. Righi Abir, Contribution à l'étude de valorisation d'un déchet végétal par adsorption de colorant, université Badji Mokhtar Annaba, 2021.
- [14] : Beryam Trifi, traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrièresdiélectrique (DBD) et par décharges glissantes (Glidare), Université pierre et Marie Curie – Paris, 2012.
- [15] : H. Benseddik, Etude comparative entre deux méthodes de traitement des eaux usées : Oxydation avancée (Réactif de fenton) et adsorption sur charbon actif, Université Kasdi, 2022.

Références Bibliographiques

- [16] : S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificiel (UV-A/ UV-B), université Claude Bernard- Lyon, 2012.
- [17] : G.Chantal, k. Benoit, S. LACOMBE, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, 2020.
- [18] : A Bekkouche, Principe de photocatalyse : Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap, Eg) séparant, Université de Jijel, 2022.
- [19] : Cymite, CAS 61-73-4: Bleu de méthylène, 2026.
- [20] : Loïck Grâce KIZOT AMBOUCKOU, Etude de la decoloration du bleu de methylene en milieu aqueux, Université Badji Mokhtar-Annaba,2018.
- [21] : C. Laoubi, La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet), Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2017.
- [22] : J. METZGER, PHÉNOLS, 2026.
- [23] : Atman. kimya, les produits chimiques cosmétiques et détergents, 2015.
- [24] : Fiche toxicologique n°15, Phénol, 1-11, 2021.
- [25] : A. Tadjer, Le phénol : Toxicité et voies de dégradation (Mémoire De Master), Ecole Nationale Polytechnique, 2014.
- [26] : SafetyCulture Content Team, Un guide pour comprendre le traitement de l'eau, 2026.

Chapitre III.

La dégradation des polluants

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale, décrivant la synthèse de photocatalyseurs à base de zinc (Zn) et de dioxyde de titane (TiO_2), développés pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) et du phénol sous irradiation ultraviolette et solaire. La surface de ces matériaux a été modifiée par l'incorporation de chrome (Cr), de bismuth (Bi) et d'argent (Ag), en utilisant la méthode d'imprégnation. Par ailleurs, les conditions opératoires ont été optimisées afin d'identifier les paramètres les plus favorables à l'efficacité de dégradation des polluants étudiés. Enfin, les résultats expérimentaux seront présentés, puis analysés et interprétés.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Produits utilisés

- Nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- Dioxyde de titane TiO_2
- Nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Nitrate de chrome nonahydraté $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Nitrate d'argent AgNO_3
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Acide nitrique HNO_3
- Acide sulfurique H_2SO_4
- Bleu de méthylène $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$
- Phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- Eau distillée H_2O

III.2.2. Synthèse

III.2.2.1. Préparation de Zn et M-Zn ou M- TiO_2 (M=Bi et Cr) et Ag (Mn- TiO_2 ou Mn-Zn) avec la méthode d'imprégnation

L'oxyde de zinc (ZnO) a été synthétisé par la méthode de coprecipitation à partir de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) en solution aqueuse, sous agitation magnétique à 50 °C, avec ajustement du pH à 8,5 par ajout de NaOH .

Les catalyseurs à base de TiO_2 et de ZnO dopés au bismuth (Bi) ou au chrome (Cr) et l'argent (Ag) ont été préparés à partir de solutions de précurseurs, notamment le nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate d'argent (AgNO_3) par la méthode d'imprégnation, dissous en milieu acide (HNO_3), sous agitation magnétique à 50 °C.

Chapitre III. La dégradation des polluants

Le volume d'acide utilisé varie en fonction des pourcentages de nitrate de bismuth ou de nitrate de chrome introduits dans la préparation. Les deux solutions sont ensuite mélangées puis chauffées à 50 °C sous agitation magnétique. Le pH est ajusté à 10 par ajout goutte à goutte de NaOH. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 heures.



Figure III- 1. La préparation des catalyseurs Zn, M-Zn et M-TiO₂

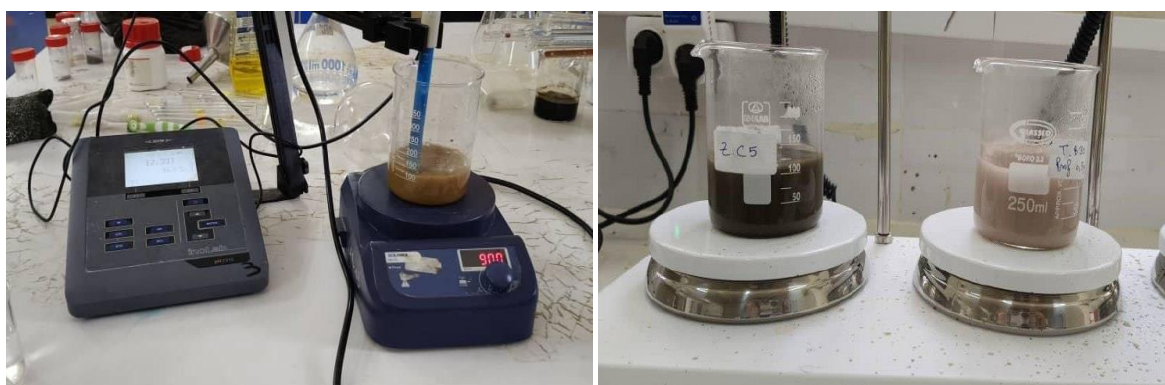


Figure III- 2. La préparation de Ag- M-Zn et Ag- M-TiO₂

III.2.2.2. Filtration, Lavage et séchage

Après la préparation des solutions, une filtration est réalisée pour tous les mélanges à l'aide d'un papier filtre, suivie d'un lavage effectué trois fois. Les précipités obtenus ont été placés dans une étuve à 80 °C durant 12 h.



Figure III- 3. La filtration et le séchage

III.2.2.3. Broyage et calcination

Les échantillons ont été soigneusement broyés dans le but d'obtenir une poudre fine et homogène. Les poudres obtenues ont ensuite été calcinées dans un four à 500 °C pendant 2 h afin de favoriser la formation de la phase cristalline souhaitée.



Figure III- 4. Broyage et calcination.

III.2.3. Photodégradation

Des suspensions aqueuses contenant 3 ppm de polluant (bleu de méthylène ou phénol) et 1 g/L de photocatalyseur ont été préparées dans des béchers de 250 mL. Les expériences de photodégradation ont été réalisées sous agitation magnétique et à température ambiante.

L'effet de la masse du photocatalyseur (50 à 150 mg) sur la photodégradation du bleu de méthylène a été étudié. Par ailleurs, l'influence du pH a également été évaluée en réalisant les expériences à différentes valeurs de pH. Le pH du milieu a été ajusté par ajout de NaOH pour

obtenir un milieu basique (pH = 10) ou de H₂SO₄ pour obtenir un milieu acide (pH = 3,8), tandis que les essais à pH naturel ont été effectués à pH = 7.

Les béchers ont été placés à l'obscurité pendant 30 minutes sous agitation magnétique afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre le colorant (bleu de méthylène) et le photocatalyseur. Par la suite, les solutions ont été exposées soit à une irradiation solaire, soit à une irradiation ultraviolette à l'aide d'une lampe UV pendant une durée de 2 heures.



Figure III- 5. La photodégradation dans ultraviolet et dans la lumière solaire.

III.3. Résultat et discussion

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs élaborés a été évaluée à travers la dégradation du bleu de méthylène (3 ppm) sous irradiation UV et lumière solaire. La solution de bleu de méthylène présente une bande d'absorption maximale en UV-Visible centrée à 662 nm.

L'efficacité de la dégradation a été suivie en mesurant l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps sous irradiation UV et solaire.

Le rendement de dégradation a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$D (\%) = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100$$

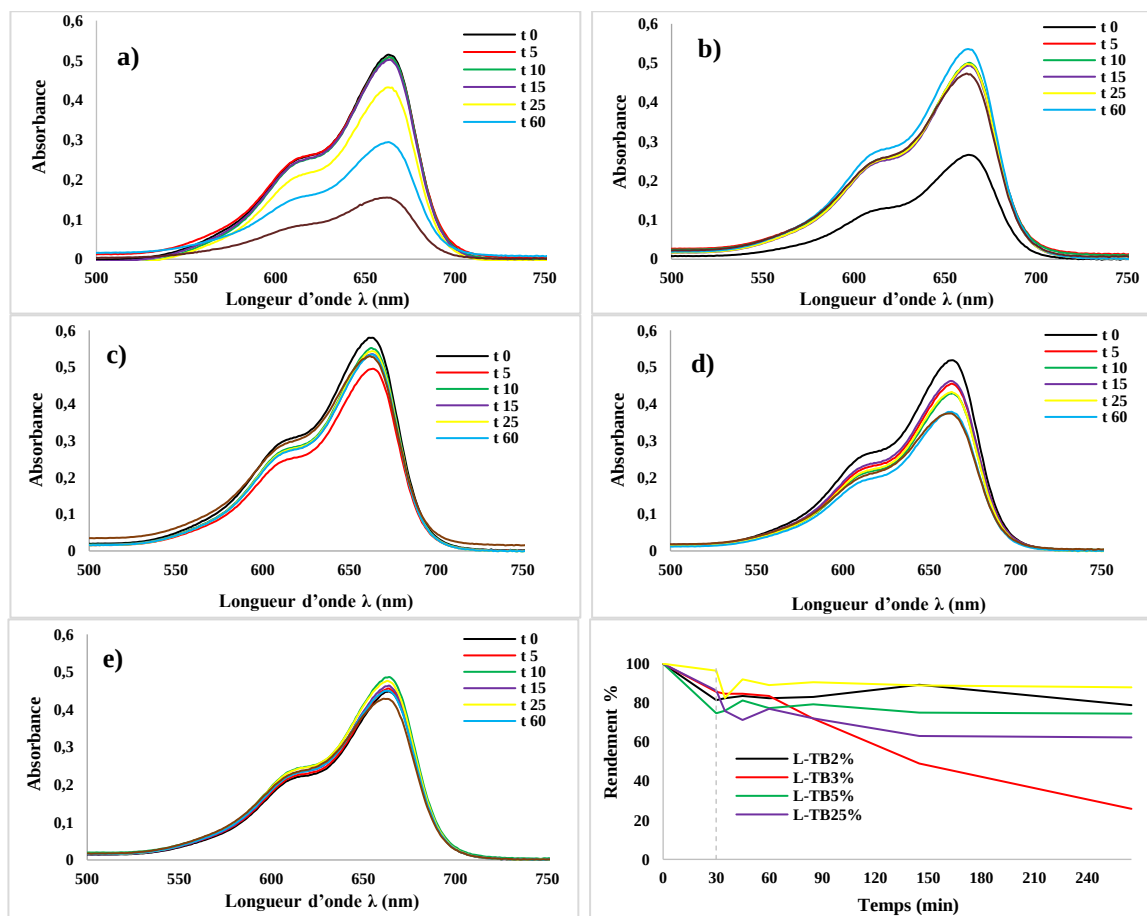
Tableau III- 1. Les rendements de la photodegradation de bleu de méthylène

	Solaire (visible)					UV
Catalyseur	Rendement de BM				Rendement de phénol	BM
	pH 7		pH 3.8	pH 10	pH 7	pH 7
	50mg	150mg			150 mg	150,50mg
Zn-Cr 5%	91.1	96.83	87.17	100	/	40.83
Zn-Cr 25%	85	88	70.84	96.17	/	26.5
Zn-Cr 50 %	76.5	88.5	97.17	98.84	/	41.19
Ti-Bi 2%	90.8	75.83	/	/	/	21.17
Ti-Bi 3%	66.6	82.5	/	/	/	74.17
Ti-Bi 5%	70.64	91.33	/	/	/	25.5
Ti-Bi 25%	86.17	100	85.34	74.67	100	37.67
Ti-Bi 50%	75.84	100	92	95.17	34.25	12
Ti-Cr25%	72	75.34	65.84	73.17	/	38.5
Ti-Cr 50%	93.4	79.84	58	83.67	/	52.5
Zn-Bi 25%	100	100	91.5	100	100	92.3
Zn-Bi 50%	66	47.15	68	97.84	/	44.8

III.3.1. Dégradation de BM

III.3.1.1. Lampe ultraviolet

- Dégradation par Bi-Ti



La photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation ultraviolet n'est pas complète pour tous les catalyseurs. Le catalyseur Ti-Bi 3 % présente le meilleur rendement après 2 h d'irradiation avec un taux de dégradation. Les catalyseurs Ti-Bi 5 % et Ti-Bi 2 % affichent un rendement similaire. Par ailleurs, le catalyseur Ti-Bi 25 % montre une meilleure performance avec un taux de dégradation que Ti-Bi 50 %

- La dégradation de BM par Ti-Cr, Zn-Bi

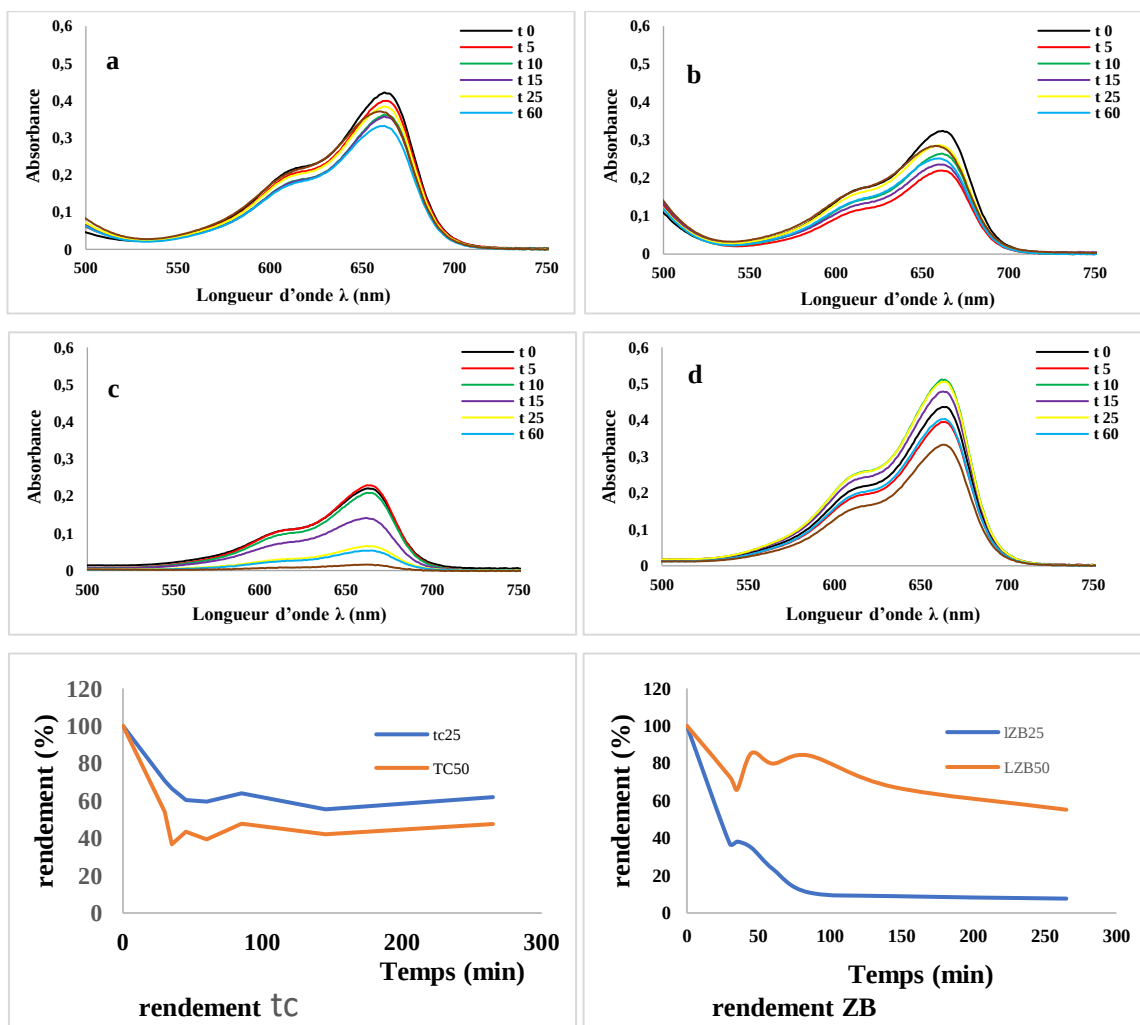
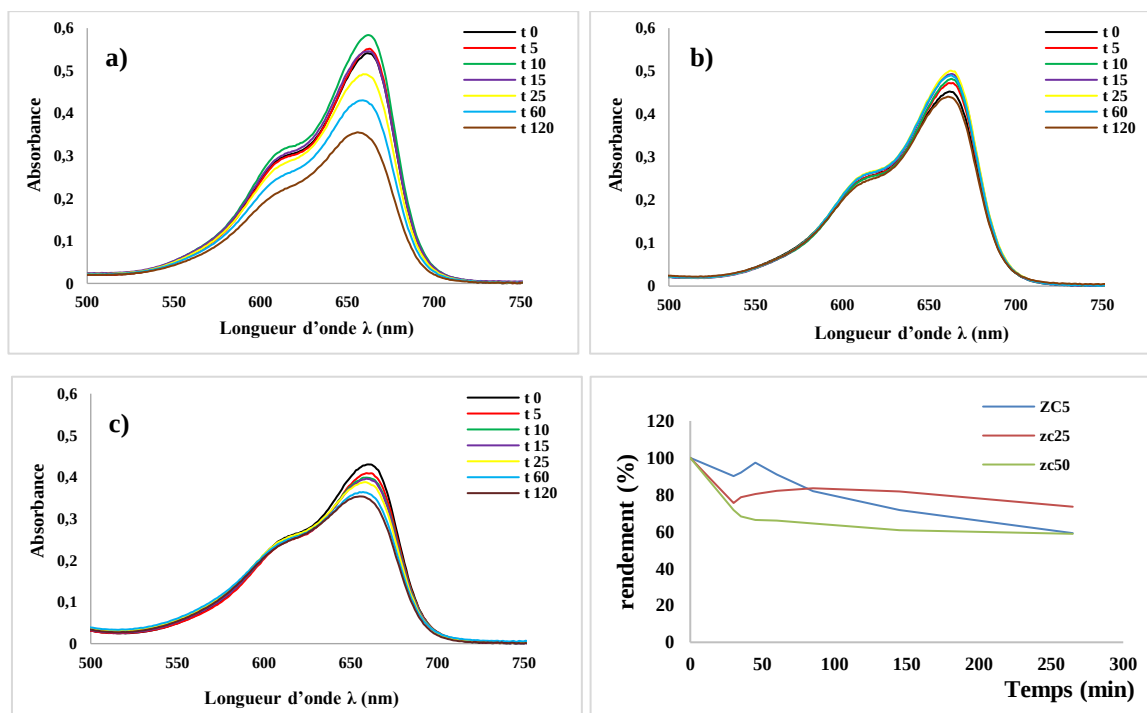


Figure III- 7. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs :Ti-Cr 25% , Ti-Cr 50%, Zn-Bi 25%, Zn-Bi 50%, respectivement (pH=7) sous irradiation UV.

Les résultats montrent que la dégradation du bleu de méthylène n'est pas totale pour les deux photocatalyseurs Zn-Bi et Ti-Cr étudiés. Le catalyseur Zn-Bi 25 % présente les meilleures performances photocatalytiques, avec un rendement de dégradation supérieur à celui obtenu avec ZB50 %. En outre, une diminution rapide de la concentration du polluant est observée durant les premières minutes d'irradiation. Par la suite, la vitesse de dégradation diminue progressivement jusqu'à atteindre une phase de stabilisation. Le catalyseur Ti-Cr 50% présente les meilleures performances photocatalytiques, avec un rendement de dégradation supérieur à celui obtenu avec Ti- Cr 25%.

- La dégradation de BM par Zn-Cr 5%, Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50%.



La dégradation du bleu de méthylène est incomplète pour les trois catalyseurs. Les catalyseurs Zn-Cr 5 % et Zn-Cr 50 % présentent un rendement final similaire, mais Zn-Cr 50 % atteint ce rendement plus rapidement. En revanche, le catalyseur Zn-Cr25 % ne montre pas d'activité de dégradation significative.

III.3.1.2. Irradiation solaire

III.3.1.2.1. Etude de la masse

- La dégradation de BM par les catalyseurs Zn-Cr5%, Zn-Cr25%, Zn-Cr50% par deux masses.

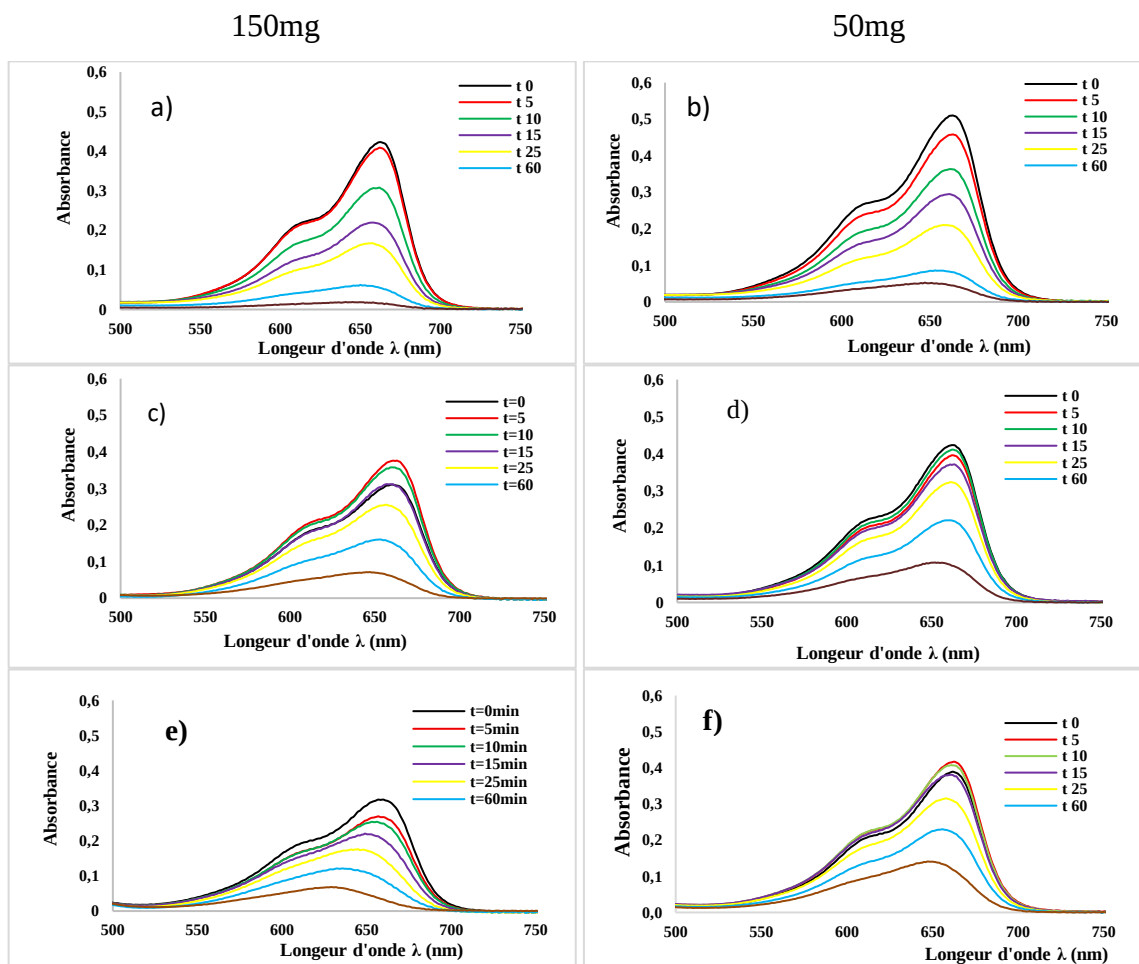


Figure III- 9. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs sous irradiation solaire (visible).

L'activité photocatalytique dépend du pourcentage de chrome. L'échantillon Zn-Cr5% présente le meilleur rendement de dégradation, suivi de Zn-Cr25% puis de Zn-Cr50%. Par ailleurs, l'augmentation de la masse du photocatalyseur de 50 à 150 mg améliore l'efficacité de la dégradation avec les catalyseurs.

- La dégradation par Ti-Bi2%, Ti-Bi3%, Ti-Bi5%, avec deux masses.

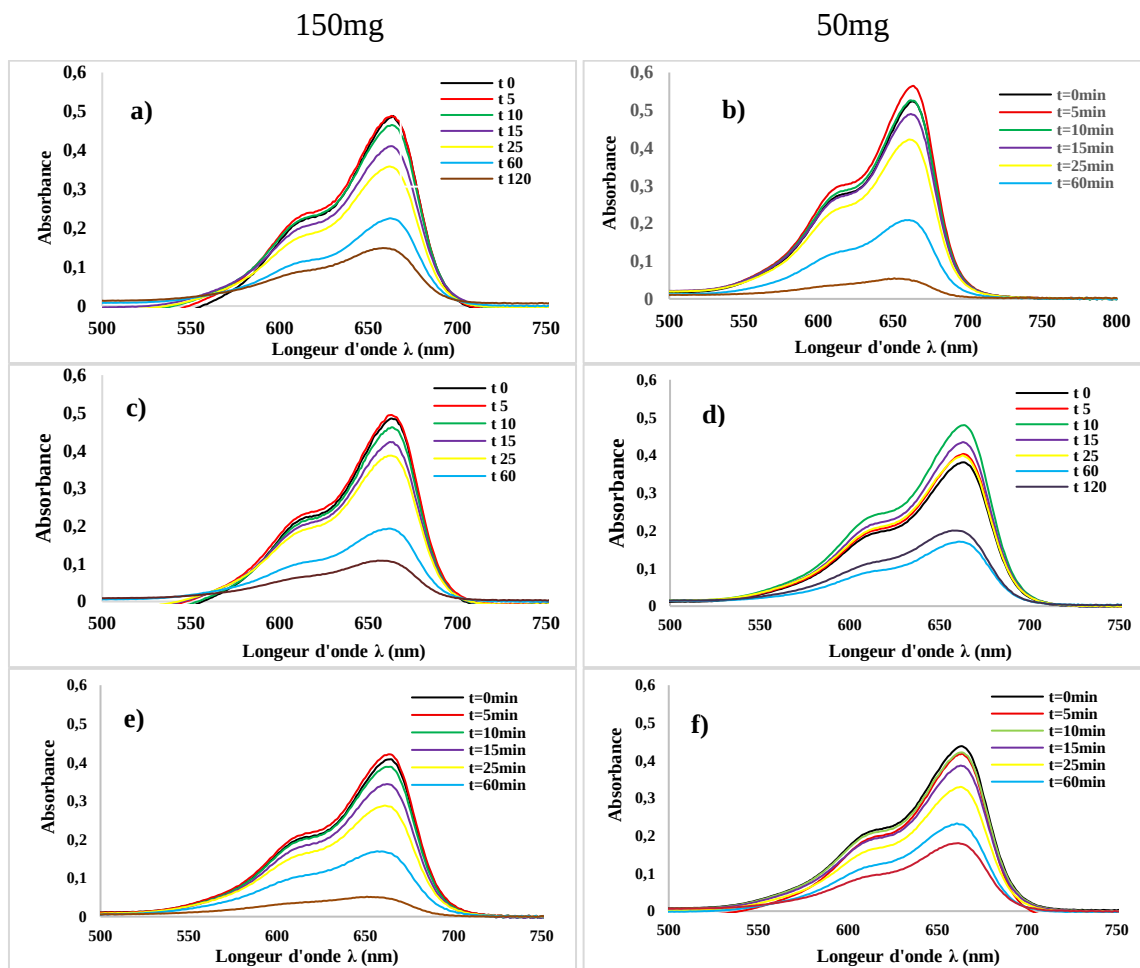


Figure III- 10. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs sous irradiation solaire.

On observe que les activités catalytiques des échantillons Ti-Bi 2%, Ti-Bi 3% et Ti-Bi 5 sont globalement similaires. Le meilleur rendement est obtenu avec Ti -Bi 5% à une masse de 150 mg, de rendement suivi de Ti-Bi 2% à 50 mg. En revanche, l'échantillon Ti-Bi 3% présente une activité catalytique constante pour les deux masses étudiées (82.5).

- La dégradation par Ti-Bi25%, Ti-Bi50%, avec deux masses.

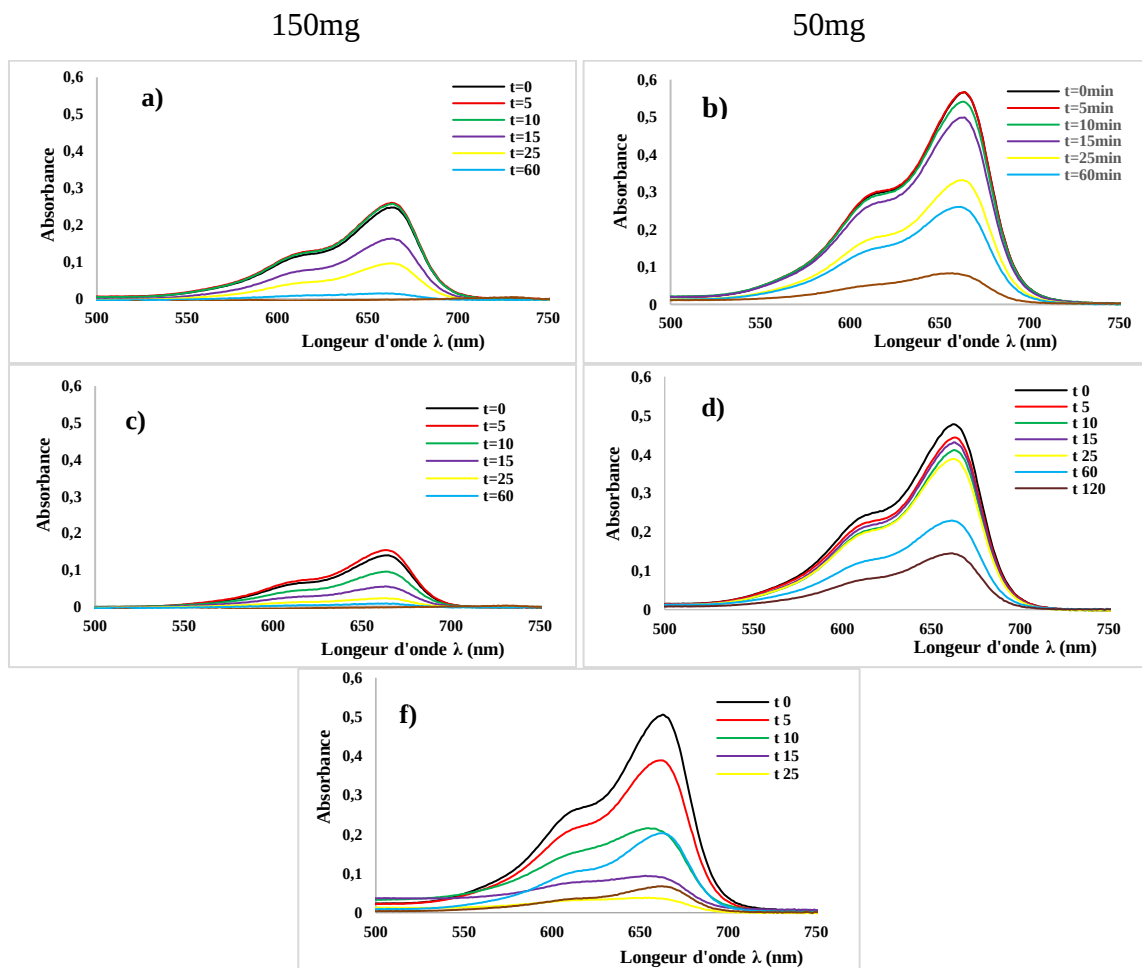


Figure III- 11. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs sous irradiation solaire .

On observe que le rendement de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une masse de 150 mg par rapport à 50 mg. Par ailleurs, parmi les échantillons étudiés, Ti-Bi 50% présente le rendement de dégradation le plus rapide que Ti-Bi 25% (100%).

- La dégradation par Ti-Cr25%, Ti-Cr50%, avec deux masses.

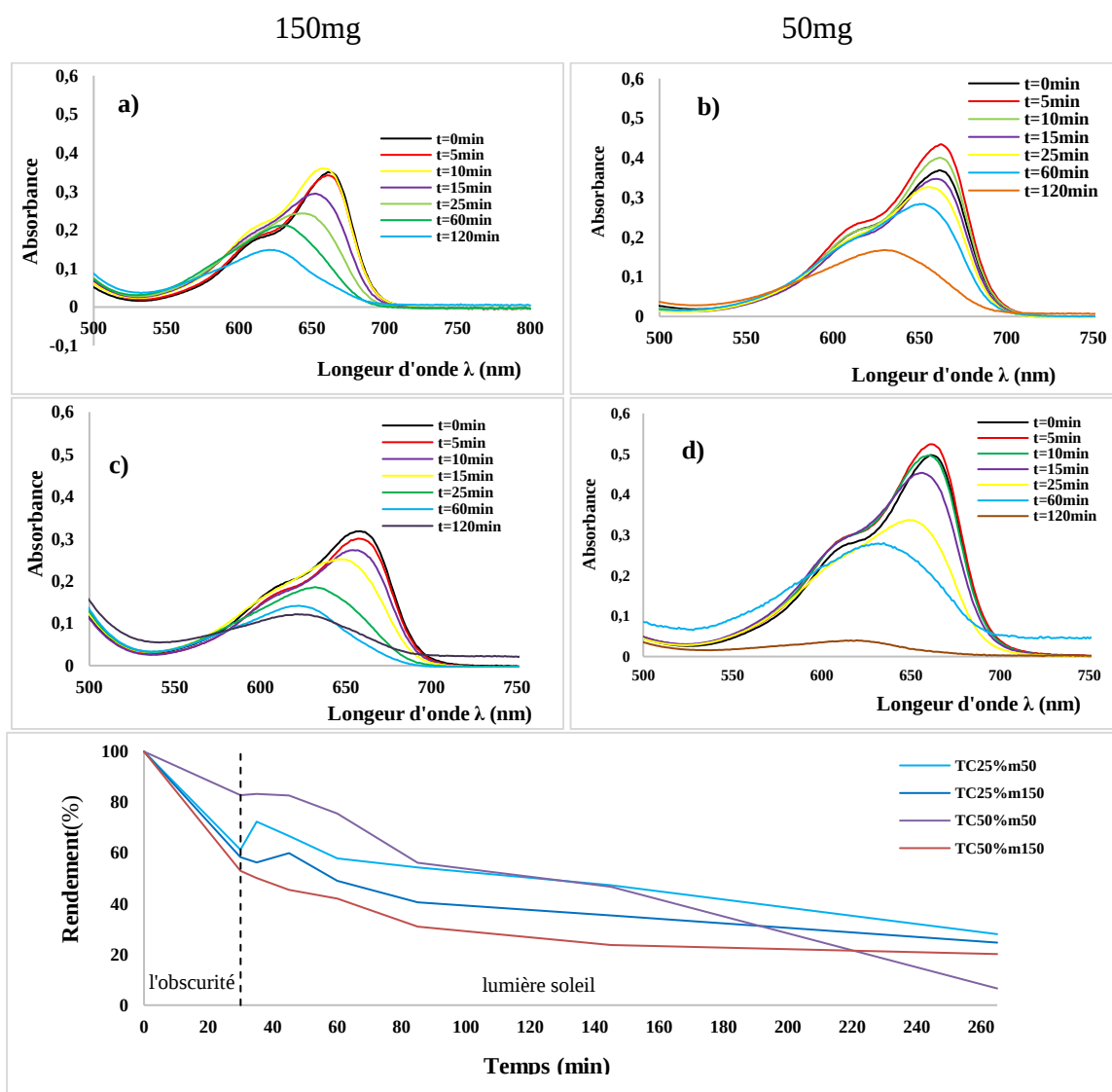


Figure III- 12. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs :Ti-Cr 25% , Ti-Cr 50%, respectivement (pH=7)et de deux masses (50mg, 150mg) sous irradiation solaire (visible)

Les résultats montrent que l'effet de la masse du photocatalyseur varie selon la composition de l'échantillon. Pour Ti-Cr 50%, le meilleur rendement de dégradation est obtenu avec une masse de 50 mg (93.4). En revanche, pour Ti-Cr 25%, les meilleurs résultats sont enregistrés avec une masse de 150 mg (75.34).

- La dégradation par Zn-Bi25%, Zn-Bi50%, avec deux masses.

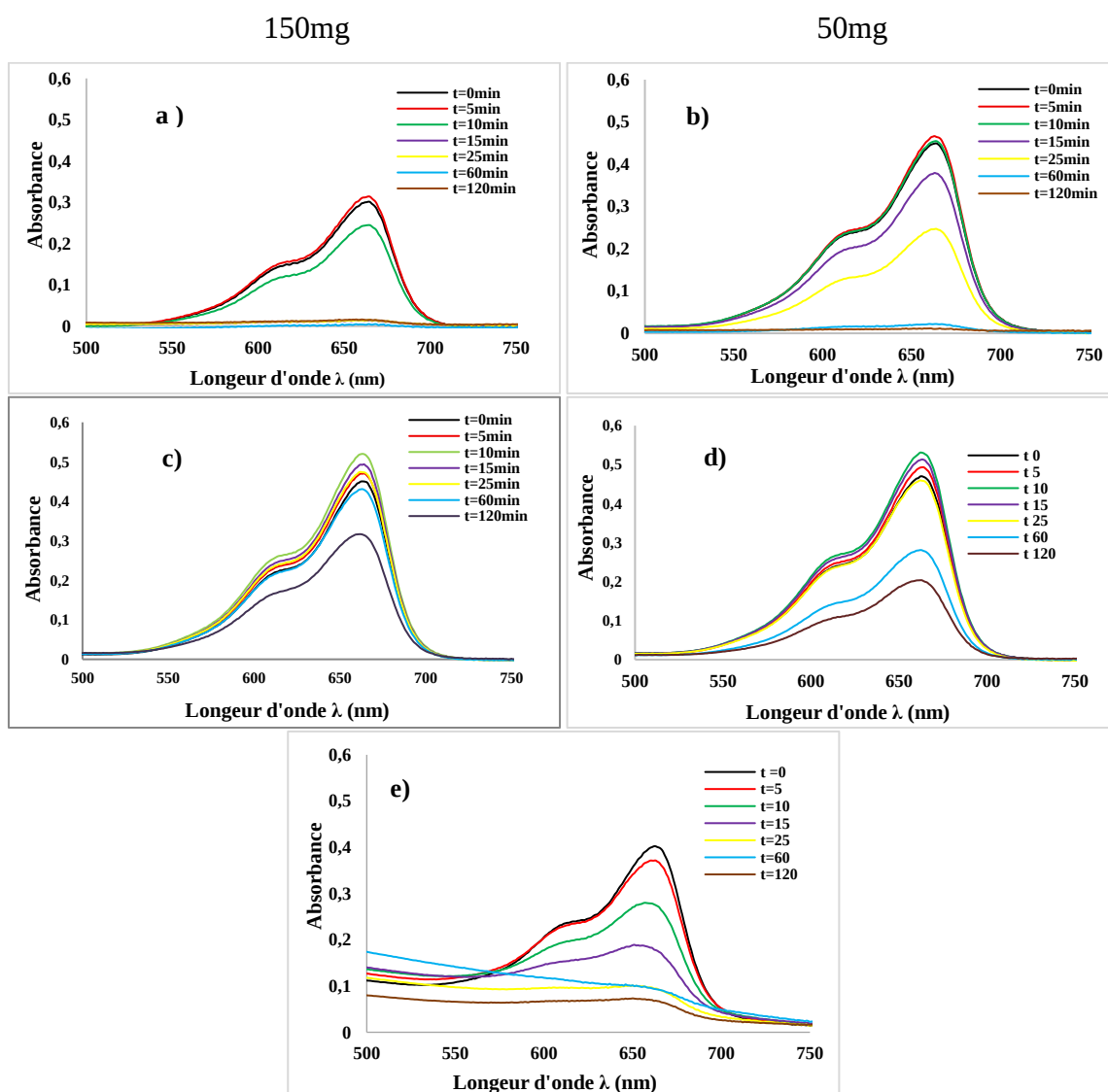


Figure III- 13. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e, en présence des catalyseurs sous irradiation solaire

Les résultats indiquent que l'échantillon Zn-Bi 25% présente la meilleure activité photocatalytique, avec une dégradation complète du BM pour les deux masses étudiées (50 mg et 150 mg). En revanche, l'échantillon Zn-Bi 50% montre des rendements de dégradation plus faibles dans les mêmes conditions. Pour ce dernier, les performances les plus élevées sont obtenues à une masse de 150 mg.

III.3.1.2.2. Etude de pH

- La dégradation par Zn-Cr 5%, Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50%, avec variation de pH.

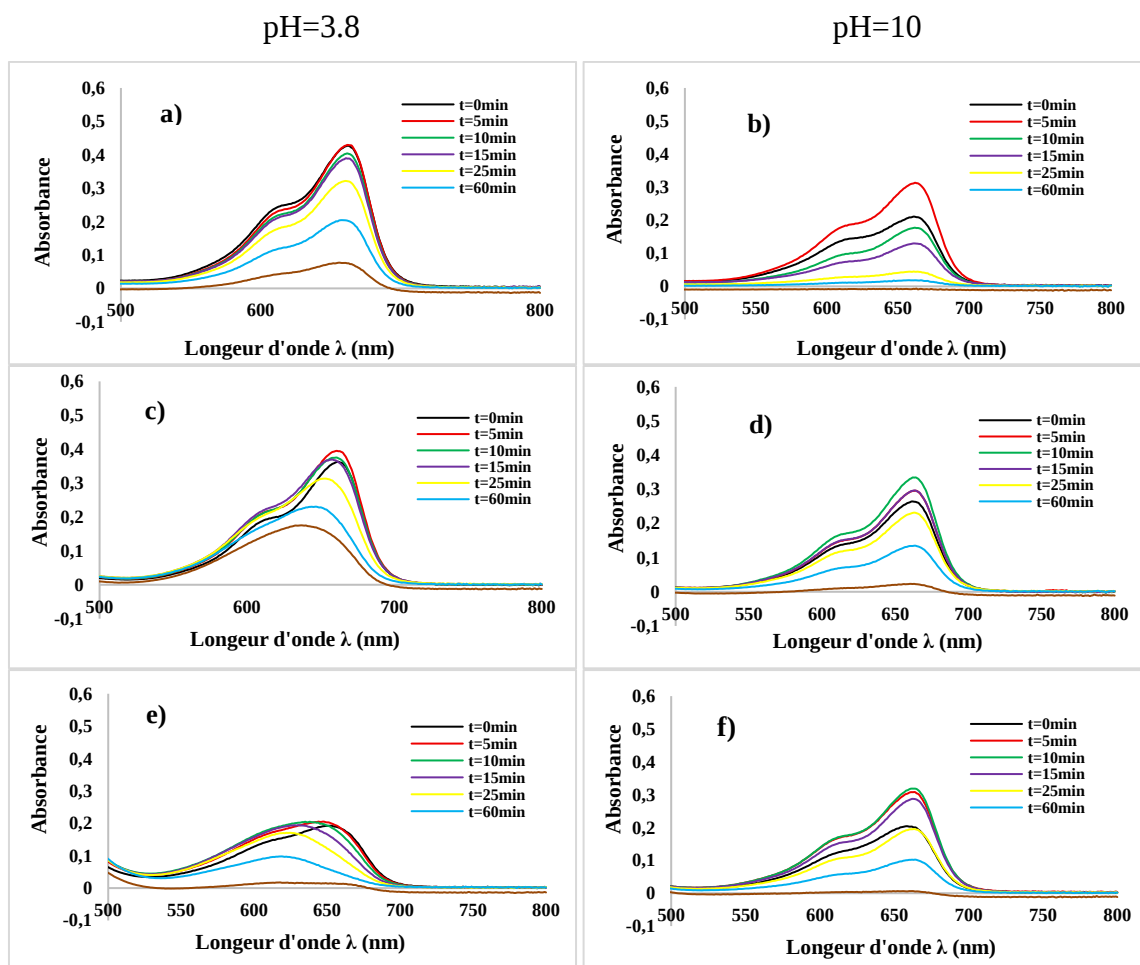


Figure III- 14. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f en présence des catalyseurs :Zn-Cr 5% , Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50%, respectivement (pH3.8, pH10) sous irradiation solaire (visible)

Pour Zn-Cr 50%, Zn-Cr25 % et Zn-Cr 5 % la meilleure activité photocatalytique est observé à PH10 correspondant à un milieu basique. Le PH7 à une activité photocatalytique intermédiaire pour tous les catalyseurs.

- La dégradation par Zn-Bi 25%, Zn-Bi 50%, avec variation de pH.

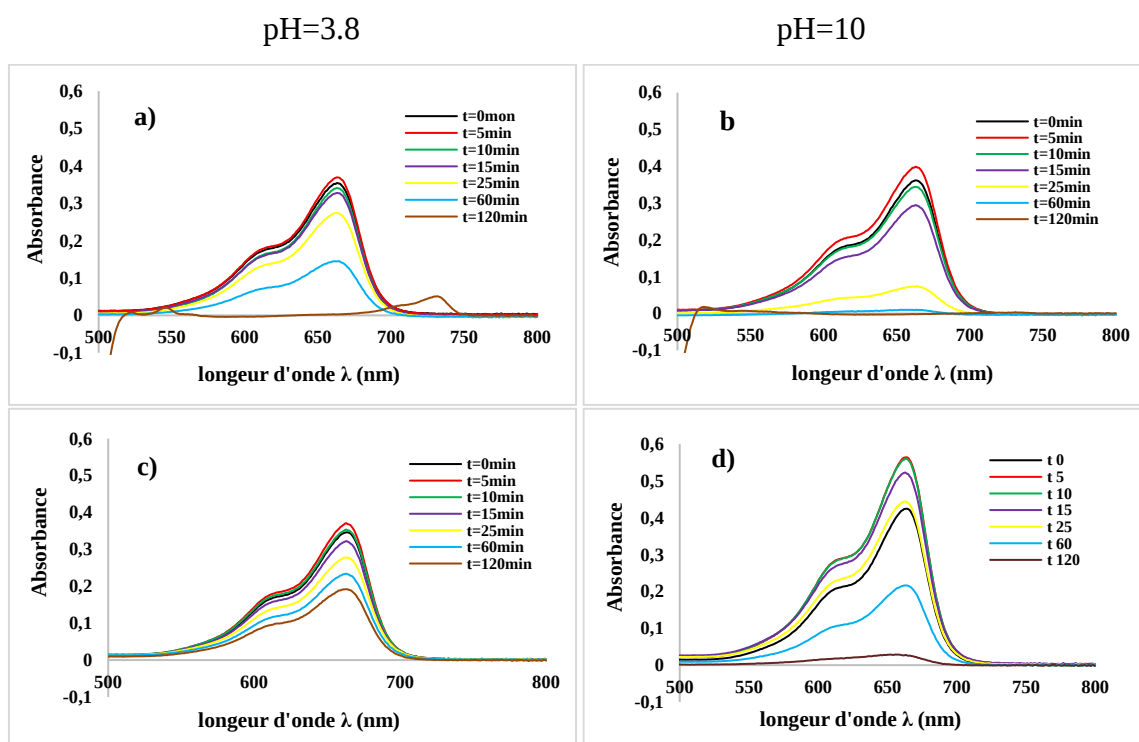


Figure III- 15. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Zn-Bi 25%, Zn-Bi 50%, respectivement (pH3.8,pH10) sous irradiation solaire (visible).

Les résultats montrent que le pH influence significativement le rendement de dégradation du BM. Pour l'échantillon Zn-Bi 25%, une dégradation complète est obtenue à pH 10 et pH 7, tandis qu'à pH 3 la dégradation reste incomplète. Une dégradation complète est également enregistrée à pH 7, tandis qu'à pH 3 la dégradation reste incomplète. Pour Zn-Bi 50%, le meilleur rendement est également observé à pH 10, alors que les performances à pH 3 et pH 7 sont proches, mais inférieures à celles de Zn-Bi 25%.

- La dégradation par Ti-Cr 25%, Ti-Cr 50%, avec variation de pH.

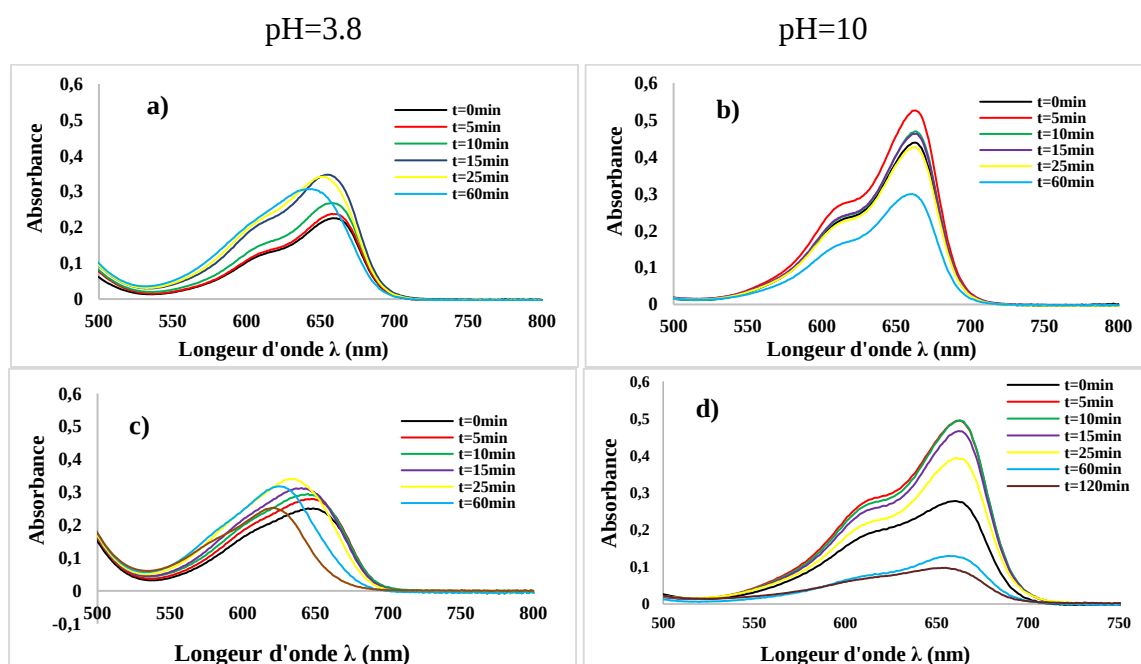


Figure III- 16. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Ti-Cr 25%, Ti-Cr 50%, respectivement (pH3.8,pH10) sous irradiation solaire (visible)

L'étude de l'effet du pH montre que les performances photocatalytiques des échantillons Ti-Cr 25% et Ti-Cr 50% varient selon le milieu réactionnel. De manière générale, les rendements les plus faibles sont obtenus à pH 3 pour les deux échantillons respectivement. À l'inverse, les performances s'améliorent à pH 10, en particulier pour Ti-Cr 50%. Toutefois, les meilleurs résultats sont enregistrés à pH 7, où l'échantillon Ti-Cr 25% présente le rendement de dégradation le plus élevé parmi toutes les conditions étudiées.

- La dégradation par Ti-Bi 25%, Ti-Bi 50%, avec variation de pH.

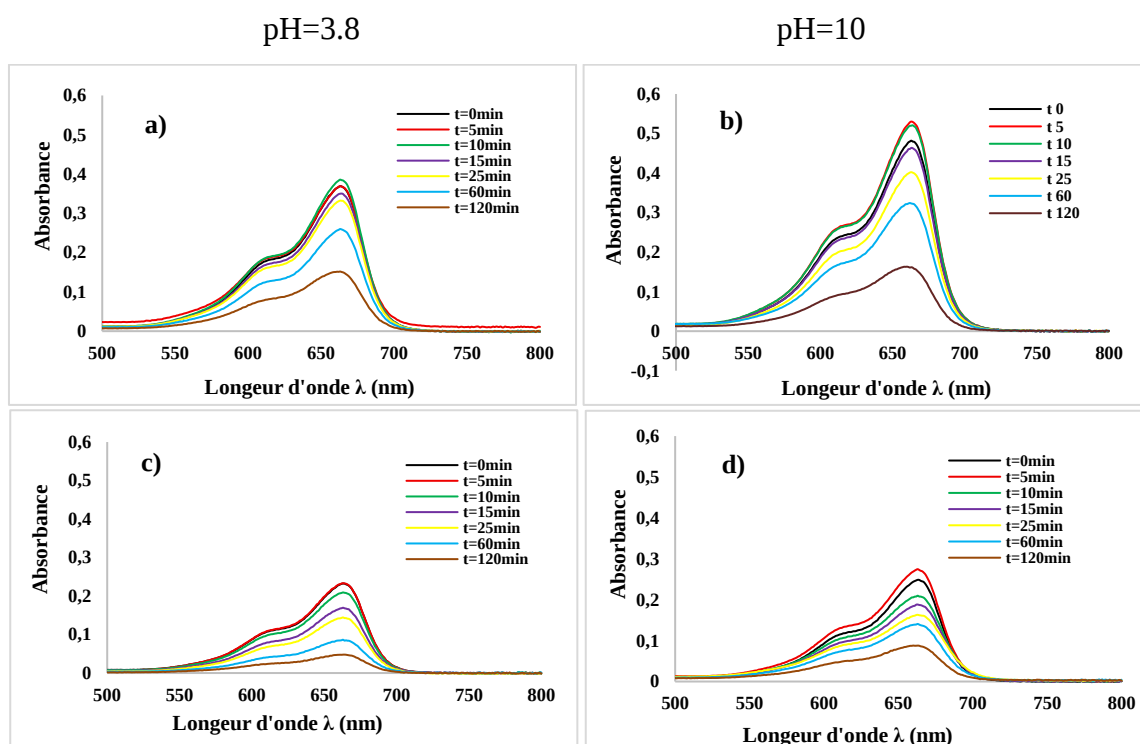


Figure III- 17. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs sous irradiation solaire .

L'étude de l'effet du pH met en évidence une amélioration progressive des performances photocatalytiques. Les rendements les plus faibles sont observés pour l'échantillon Ti-Bi 25% aux pH 10 et 3. Les résultats obtenus pour Ti-Bi 50% à ces mêmes pH sont proches. Les meilleures performances sont enregistrées à pH 7 pour Ti-Bi 25% et Ti-Bi 50%.

III.3.1.2.3. Etude de l'argent

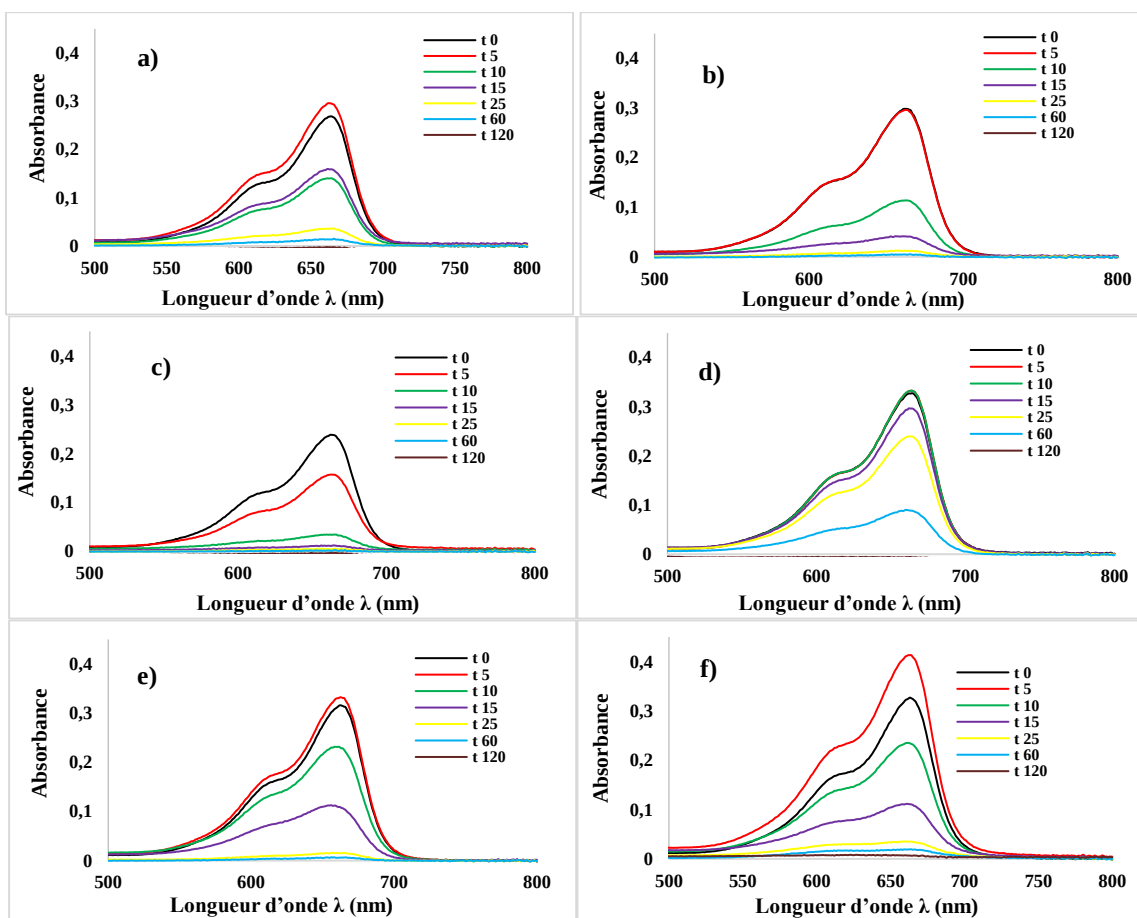


Figure III- 18. Analyse de la dégradation photocatalytique du BM représenté dans a,b,c,d,e,f, en présence des catalyseurs.

L'ajout d'argent améliore significativement l'activité photocatalytique, permettant une dégradation complète du bleu de méthylène avec l'ensemble des photocatalyseurs, bien qu'à des vitesses différentes.

III.3.2. Dégradation de phénol

- La dégradation par Ti-Bi 25%, Ag-Ti-Bi25%, Ti-Bi 50%, Ag-Ti-Bi 50%, TiO₂.

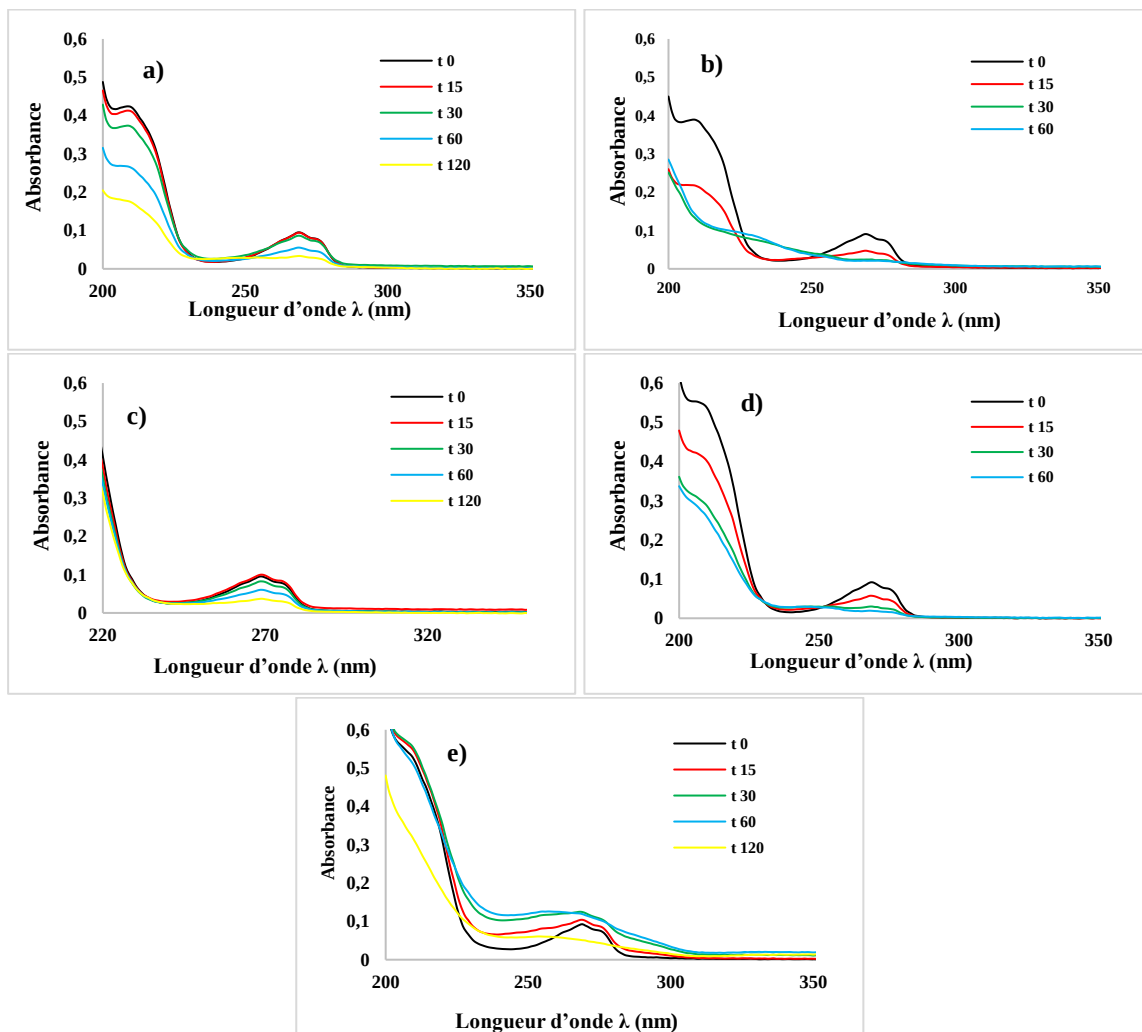


Figure III- 19 Analyse de la dégradation photocatalytique du phénol représenté dans a,b,c,d,e en présence des catalyseurs sous irradiation solaire.

À l'obscurité, tous les catalyseurs présentent un rendement similaire. Sous irradiation, les catalyseurs dopés montrent une meilleure efficacité de dégradation que les catalyseurs non dopés (100 à $T=30$ min). L'activité photocatalytique du TiO₂ est faible et la dégradation se déroule à une vitesse lente.

- La dégradation par Zn-Bi 25%, Ag-Zn-Bi25%, Zn.

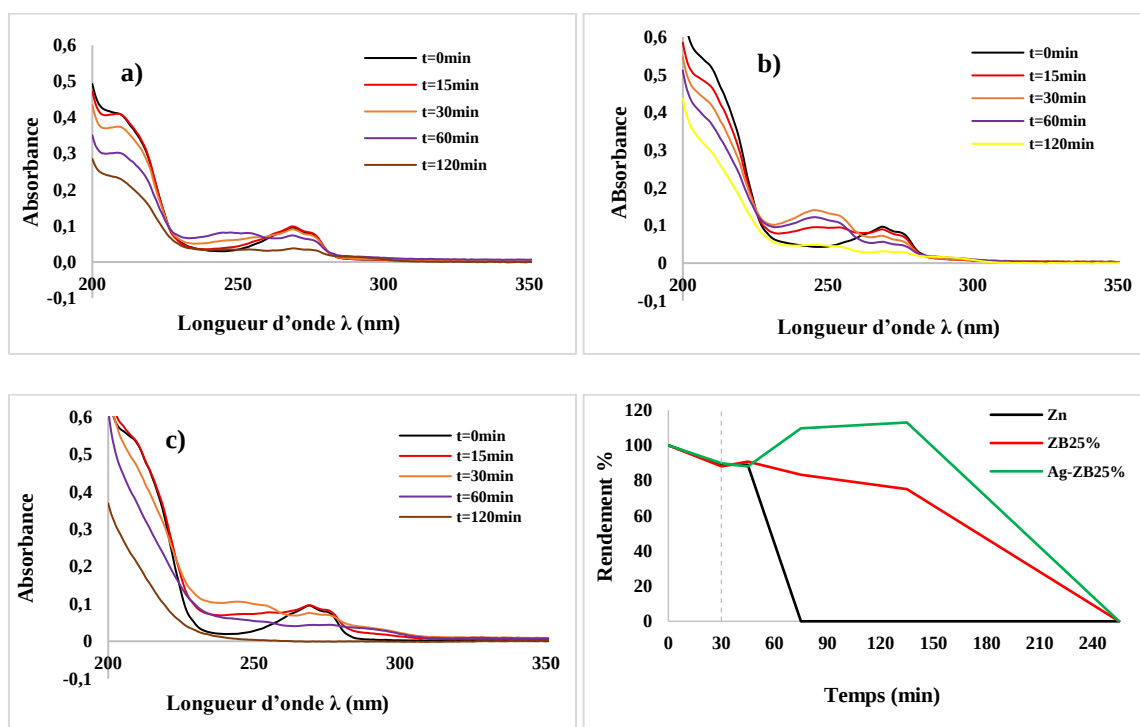


Figure III- 20. Analyse de la dégradation photocatalytique du phénol représenté dans a,b,c,d, en présence des catalyseurs : Zn-Bi 25%, Ag-Zn-Bi25%, Zn, successivement sous irradiation solaire (visible)

La dégradation est complète pour les trois catalyseurs (Zn, Zn-Bi 25 % et Ag-Zn-Bi 25 %), mais à des vitesses différentes. On remarque que Zn présente le meilleur rendement, suivi du catalyseur sans Ag, puis du catalyseur avec Ag.

III.4. Discussion et interprétation

III.4.1 Effet de pH sur la photocatalyse de bleu méthylène

Le pH joue un rôle important dans les caractéristiques des colorants et les mécanismes réactionnels, notamment l'attaque par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), l'oxydation directe par les trous (h^+) et la réduction par les électrons de la bande de conduction (e^-). Il influence également la charge de surface du photocatalyseur, qui varie selon le pH. Le bleu de méthylène (BM), colorant cationique, s'adsorbe plus facilement sur une surface de photocatalyseur chargée négativement. La photodégradation du BM est donc fortement dépendante du pH du milieu.

- En milieu basique (pH = 10), le photocatalyseur tend à acquérir une charge négative, ce qui entraîne une adsorption accrue du BM en raison de l'augmentation de l'attraction électrostatique. À pH élevé, il n'y a pas de compétition entre les ions OH^- et le BM, car les ions

OH^- sont repoussés par la surface chargée négativement du photocatalyseur et restent en grande quantité dans la solution. L'adsorption du BM à la surface du photocatalyseur est ainsi favorisée, ce qui améliore l'efficacité de la photodégradation.

- En milieu acide ($\text{pH}=3.8$), les ions H^+ entrent en compétition avec le BM, ce qui diminue son adsorption à la surface du photocatalyseur et réduit l'efficacité de dégradation. La non-adsorption du BM sur la surface du photocatalyseur réduit la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et le BM [1].

- Dans le domaine de pH compris entre 5,75 et 7, ni les $\text{HO}\cdot$ ni les H^+ ne sont en concentration importante. Ce qui pourrait être attribué au 'pHpzc' du TiO_2 ($\text{pH} = 6,3$). Néanmoins, il y a toujours production de radicaux $\text{HO}\cdot$ via la réaction suivante :



III.4.2. Effet de la variation de la masse sur photocatalyse

Le dosage du catalyseur est un paramètre important qui influence fortement l'efficacité de la dégradation photocatalytique des polluants organiques et le coût du procédé. Son augmentation accroît la surface active, le nombre de sites réactifs, l'adsorption des polluants et la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), améliorant ainsi l'activité photocatalytique. Cependant, au-delà d'un dosage optimal, aucune amélioration significative des taux de dégradation n'est observée en raison des phénomènes de saturation et des limitations du transfert de masse [2].

III.4.3. L'effet de dopage du catalyseur par argent sur la photocatalyse

L'amélioration de l'activité photocatalytique de catalyseur à base de TiO_2 après dopage par le métal noble Ag est attribuée à la forte inhibition de la recombinaison (e^-h^+). Les nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charges. En outre, il existe une action synergique entre le TiO_2 et les propriétés catalytiques propres du métal. Notons que la réactivité de TiO_2 dopé par Ag sous irradiation de la lumière visible est attribuée à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'argent [3].

En particulier, l'argent (Ag) permet de diminuer l'énergie de bande interdite du ZnO . Il est possible d'utiliser pour augmenter l'efficacité photocatalytique de ZnO . Cette augmentation est attribuée principalement aux mêmes phénomènes de captation des électrons par les ions des espèces dopantes. De plus, comme dans le cas de l'argent, ce dopage a tendance à augmenter la quantité de lumière absorbée par les nanostructures, grâce notamment à la résonance des plasmons de surface [4].

III.4.4. L'effet de dopage de Bismuth par les pourcentages 2%, 3% ,5%

Le dopage du TiO₂ par le bismuth à 2%, 3% et 5% réduit la bande interdite et optimise l'activité photocatalytique sous lumière visible, le taux de 5% offrant le meilleur rendement global.

- **Taux de 2%** : Faible amélioration de la photo-réponse sous rayonnement visible.
- **Taux de 3%** : Réduction intermédiaire de l'énergie de gap.
- **Taux de 5%** : Équilibre parfait et dégradation maximale des polluants [5].

III.5. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que :

Pour Zn-Cr5%, Zn-Cr 25%, Zn-Cr 50 %, Les meilleurs taux de dégradation obtenue à pH=10 et à masse 150mg dans le visible.

Pour Ti-Bi 25%, Ti-Bi 50%, le meilleur résultat obtenu à pH=7 et à masse 150mg dans le visible.

Pour Ti-Bi2%, Ti-Cr 50%, le meilleur résultat obtenu à pH=7 et à masse 50mg dans le visible.

Pour Zn-Bi 50%, le meilleur taux de dégradation obtenue à pH=10 et à masse 150mg dans le visible.

Les catalyseurs de Ag sont les plus performant à pH =7. Avec les catalyseurs étudiés.

Les catalyseurs les plus performants pour la dégradation du bleu de méthylène ont ensuite été appliqués à la dégradation du phénol sous irradiation solaire uniquement. Les résultats montrent que le catalyseur Ti-Bi 50 % est le plus efficace et que l'ajout d'argent permet d'obtenir une dégradation plus rapide

Références Bibliographiques

- [1] : J. Zhou, Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, 14, 242,2022.
- [2] : M. Lettieri, A Sustainable Approach in the Removal of Pharmaceuticals: The Effects of Operational Parameters in the Photocatalytic Degradation of Tetracycline with MXene/ZnO Photocatalysts, 2025.
- [3] : N.Djenass, H. Chaker, Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques, Université de Tlemcen, 2016.
- [4] : N. Martin. Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau et à la microfluidique. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2020.
- [5] : M. Zhanhong, R. Fengzhang, Y. Zhouya , A. Volinsky, Theoretical and experimental studies on electronic structure and optical properties of Bi-doped anatase TiO₂, a School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, China, 2021.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est focalisé sur la synthèse des photocatalyseurs à base de Zn et TiO_2 avec la méthode de coprécipitation et d'impregnation pour la photodégradation du phénol et du bleu de méthylène sous irradiation UV et solaire. L'effet du pH et de la masse du photocatalyseur sur les performances photocatalytiques a également été évalué.

Les résultats obtenus montrent que :

La photodégradation sous irradiation visible donne de meilleurs résultats que sous irradiation ultraviolette. Elle est plus efficace et permet une dégradation complète du bleu de méthylène avec les catalyseurs Ti-Bi 50%, Ti-Bi 25% et Zn-Bi 25%. Ces catalyseurs sont des composites constitués de deux nanomatériaux avec différentes proportions. Pour les composites TiO_2/Bi , le pourcentage de 50 % présente une meilleure activité photocatalytique que celui de 25 %, alors que pour le composite Zn-Bi, la tendance inverse est observée.

L'étude de l'effet de la masse sous irradiation visible montre que la masse de 150 mg est plus performante que celle de 50 mg. L'amélioration du rendement photocatalytique avec l'augmentation de la masse est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs et de la surface d'adsorption.

L'étude de l'effet du pH révèle que le milieu basique est le plus favorable pour l'ensemble des catalyseurs. Une dégradation complète est obtenue avec les catalyseurs Zn-Cr 5% et Zn-Bi 25%.

L'ajout d'une faible quantité d'argent améliore significativement les performances photocatalytiques de tous les catalyseurs étudiés grâce à la forte inhibition de la recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+). Toutefois, une différence est observée au niveau de la vitesse de dégradation selon l'ordre suivant :

$$\text{Ti-Bi 50\%} > \text{Ti-Bi 25\%} > \text{Zn-Cr 5\%}$$

La dégradation photocatalytique du phénol a été étudiée en utilisant les catalyseurs Ti-Bi 50%, Ti-Bi 25% et Zn-Bi 25%. Le catalyseur Ti-Bi 25% présente le meilleur rendement de dégradation, suivi de TB50 puis de ZB25, selon l'ordre : Ti-Bi 25% > Ti-Bi 50% > Zn-Bi 25%.

Les catalyseurs dopés à l'argent présentent des rendements de dégradation supérieurs à ceux des catalyseurs non dopés, confirmant l'effet bénéfique de l'argent sur l'activité photocatalytique.