



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

**Biosynthèse d'un photocatalyseur à base de ZnO, Application pour la
dégradation d'un polluant organique**

Réalisé par : - Djamai Ouejdane
- Bouchoukh khaoula

Soutenu le 14/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	HAYOUNE Asma	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	CHEKROUD Hassina	MCA	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Président
3	REMMACHE Malika	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur
4	CHETTAH Wissame	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année Universitaire **2025- 2026.**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



REMERCIEMENT



Premièrement, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage, la santé, et pour nous avoir permis de réaliser ce modeste mémoire.

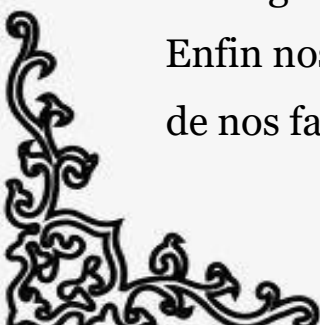
Nos remerciements vont, en premier lieu, à nos très chers parents pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis à notre égard.

Nous adressons notre profonde gratitude à notre encadreur et directrice de mémoire, Dr. Hayoune Asma, pour avoir proposé ce thème et assuré un suivi continu tout au long de la réalisation de ce travail. Nous la remercions également pour ses précieux conseils, ses orientations pertinentes, sa générosité en matière d'informations, ainsi que pour son encadrement rigoureux et bienveillant, qui ont largement contribué à l'accomplissement de ce mémoire.

Que nos enseignants Mme Chekroud H et Remmache M et Chettah W trouvent ici nos chaleureux remerciements pour avoir accepté d'être membres de jury et de juger notre modeste travail.

Nos sincères remerciements vont également à Dr. Chettah Wissame, Dr. Chahra Saadi, ainsi qu'à Dr. Belhaoues Abdelrahmane, pour leur soutien, leurs encouragements et leur gentillesse tout au long de mon parcours.

Nous adressons aussi une pensée plein de reconnaissance à tous nos enseignants qui nous ont accompagnés tout au long de notre étude. Enfin nos vifs remerciements sont aussi adressés à tous les membres de nos familles et à tous nos amis et collègues pour le soutien moral et matériel.







DEDICACE

À mon cher père, que la mort a emporté mais qui reste toujours vivant dans mon cœur et dans mes prières, mon modèle éternel, mon soutien indéfectible et ma force à chaque étape de ma vie.

À la lumière de nos jours, source de nos efforts et flamme de nos cœurs, à ma chère maman que j'aime profondément, symbole de tendresse et de sacrifice.

À vous deux, je dédie le fruit de ce travail, car vous avez été la première source de ma motivation et de ma réussite. Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude et mon amour profond envers vous.

Et à un beau destin arrivé, à une part de bonheur que je garde dans mon cœur avec respect et affection, et à un futur compagnon de vie qui sera, je l'espère, un soutien et un compagnon de route.

À ma chère famille, mon frère et ma sœur, ainsi qu'à ma deuxième famille, pour leur amour, leur soutien et leur présence constante à mes côtés.

À mon binôme, pour le partage de ce travail, la collaboration et le soutien tout au long de la réalisation de ce projet.

À tous les enseignants qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours académique, qui m'ont transmis leur savoir et leurs valeurs, et qui ont contribué à ma formation et à mon évolution.

À tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



OUEDJANE



DEDICACE



À mon exemple éternels, mon soutiens moraux et source de joie
et de bonheur, qui se est toujours sacrifié pour nous voir réussir, à Vous mon père.

À la lumière de nos jours, source de nos efforts et flamme de nos cœurs, à ma
chère maman que j'aime profondément, symbole de tendresse et de sacrifice.

À vous deux, je dédie le fruit de ce travail, car vous avez été la première source de
ma motivation et de ma réussite. Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude et
mon amour profond envers vous.

À ma chère famille, mes frères et mes sœurs, pour leur amour, leur soutien et leur
présence constante à mes côtés.

À mon binôme, pour le partage de ce travail, la collaboration et le soutien tout au
long de la réalisation de ce projet.

À tous les enseignants qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours
académique, qui m'ont transmis leur savoir et leurs valeurs, et qui ont contribué à
ma formation et à mon évolution.

À tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

KHAOULA



Résumé

Ce travail porte sur la biosynthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc dopées au bismuth et au cuivre (Bi-Cu-ZnO) à partir de l'extrait de feuilles de *Melia azedarach* et sur l'évaluation de leur activité photocatalytique dans la dégradation du bleu de méthylène. Les nanoparticules ont été préparées selon une approche écologique utilisant les composés bioactifs de l'extrait végétal comme agents réducteurs et stabilisants. L'activité photocatalytique a été étudiée sous différentes conditions expérimentales. Les résultats ont montré une efficacité maximale de dégradation de 98 % sous lumière visible à pH 12. Les études mécanistiques ont révélé que les trous photogénérés (h^+) et les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) sont les principales espèces actives impliquées dans le processus de dégradation. L'analyse cinétique a indiqué que la réaction suit un modèle de pseudo-premier ordre. Ces résultats démontrent le potentiel du Bi-Cu-ZnO biosynthétisé comme photocatalyseur efficace et respectueux de l'environnement pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Mots-clés : Biosynthèse verte, Bi-Cu-ZnO, extrait de feuilles *Melia azedarach*, Photocatalyse, Bleu de méthylène, Polluants organiques.

ملخص

يتناول هذا العمل التخليق الحيوي الأخضر لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المطعم بالبيزموث والنحاس (Bi-Cu-ZnO) باستعمال مستخلص أوراق نبات الزنزلخت (*Melia azedarach*)، مع دراسة نشاطها التحفيزي الضوئي في إزالة صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية. تم تحضير الجسيمات النانوية وفق مقارنة صديقة للبيئة تعتمد على المركبات الحيوية الموجودة في المستخلص النباتي كعوامل اختزال وتثبيت. أظهرت النتائج كفاءة تحلل مرتفعة بلغت 98% تحت الضوء المرئي وعند $pH = 12$. كما بينت الدراسات الآلية أن الفجوات الموجبة (h^+) والجذور الهيدروكسيلية ($OH\bullet$) تمثل الأنواع النشطة الرئيسية المسؤولة عن عملية التحلل، بينما أكدت الدراسة الحركية أن التفاعل يتبع نموذج المرتبة الأولى الظاهرية. وتبرز النتائج فعالية المادة المحضرة وإمكاناتها الواعدة كمحفّز ضوئي صديق للبيئة لمعالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية. الكلمات المفتاحية: التخليق الحيوي الأخضر، Bi-Cu-ZnO، مستخلص أوراق نبات الزنزلخت، التحفيز الضوئي، أزرق الميثيلين، الملوثات العضوية.

Abstract

This work reports the green synthesis of bismuth- and copper-doped zinc oxide nanoparticles (Bi-Cu-ZnO) using *Melia azedarach* leaf extract and evaluates their photocatalytic activity toward methylene blue degradation in aqueous solution. The nanoparticles were synthesized through an eco-friendly approach using plant bioactive compounds as reducing and stabilizing agents. The results showed a maximum degradation efficiency of 98% under visible light at pH 12. Mechanistic studies revealed that photogenerated holes (h^+) and hydroxyl radicals ($\bullet OH$) are the main reactive species involved in the degradation process, while kinetic analysis indicated a pseudo-first-order reaction model. These findings demonstrate the potential of biosynthesized Bi-Cu-ZnO as an efficient and environmentally friendly photocatalyst for wastewater treatment.

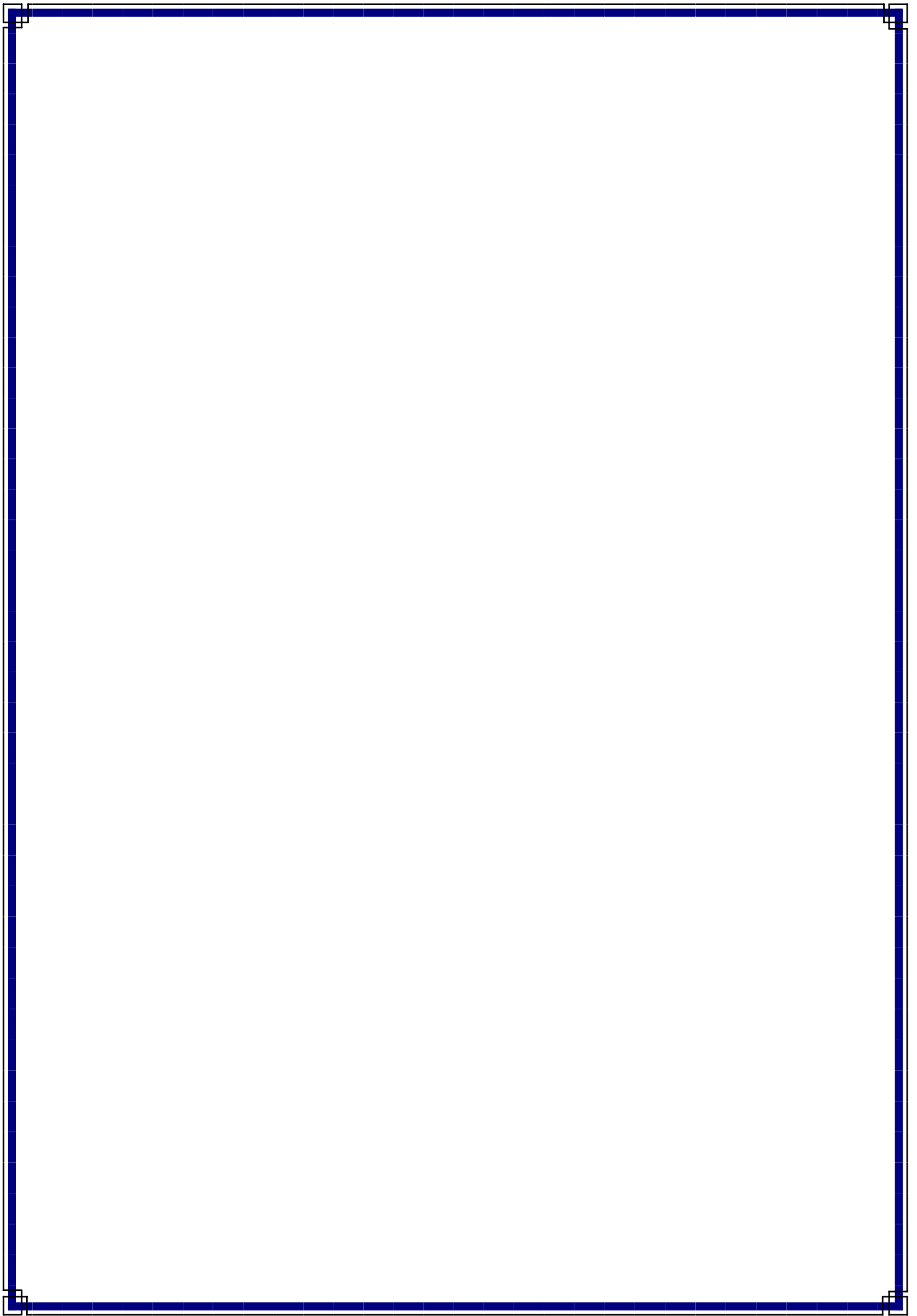
Keywords: Green synthesis, Bi-Cu-ZnO, extract of *Melia azedarach* leaves, Photocatalysis, Methylene blue, Organic pollutants.

Sommaire

REMERCIEMENT	
DEDICACE	
DEDICACE	
Résumé	
Sommaire	
Liste des des figures.....	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction Générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique.....	2
I.1 Introduction	3
I.2 Polluants organiques : définition et impacts environnementaux.....	3
I.2.1 Définition	3
I.2.2 Origines des polluants organiques	3
I.2.2.1 Origines naturelle.....	4
I.2.2.2 Origines anthropique.....	4
I.2.3 Nature et Classification des polluants organiques	4
I.2.5 Impacts environnementaux	5
I.2.6 Toxicité des polluants organiques	6
I.3. Photocatalyse et semi-conducteur.....	6
I.3.1 Généralités:	6
I.3.2 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	7
I.3.3 Les avantages de la photocatalyse.....	9
I.3.4 Les inconvénients de la photocatalyse	10
I.3.5 Application de la photocatalyse hétérogène	10
I.3.6 Paramètres influençant la réaction photo catalytique.....	10
I.3.7 Rôle des semi-conducteurs dans la dégradation sous irradiation.....	11
I.4. L'oxyde de zinc(ZnO) comme photocatalyseur	12
I.4.1 Généralité du ZnO	12
I.4.2Quelques propriétés de ZnO	13
I.4.2.1Propriétés structurales :	13
I.4.2.2 Propriétés électriques et électroniques :	14
I.4.2 Applications de ZnO	14
I.5. Comparaison des approches chimique classique vs biosynthèse (Méthode vertes).....	15
I.5.1 Méthode chimique.....	15

I.5.1.1 Méthode sol-gel :	15
I.5.1.2 Méthode par précipitations	16
I.5.1.3 Méthode hydrothermal	16
I.5.2 Biosynthèse (approche verte)	17
I.6 Résumé des travaux récents sur ZnO biosynthétisé ou composites biosynthétiques pour la photocatalyse	17
I-7-principe de Dopage du ZnO	18
I-7-1-Effets généraux du dopage	18
I-7-3-Méthodes de dopage	19
I-7-4-Effets du dopage sur les propriétés du ZnO	20
I.7 Conclusion	21
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Introduction	23
II.2. Matériels et Produits:	23
II.2.1 Produits:	23
II.2.2 Appareillage	23
II.2.3 Présentation du plante Melia Azédarach	24
II.2.3.1Description botanique	24
II.2.3.2Principaux constituants chimiques	25
II.3 Mode opératoire	25
II.3.1 Préparation de l'extrait de feuille	25
II.3.2 Synthèse des nanoparticules de ZnO	26
II.4 Étude photocatalytique de la dégradation du bleu de méthylène	27
II.4.1Préparation de solution du bleu de méthylène	27
II.4.2 Procédure photo catalytique	28
II.4.3 Conditions expérimentales de la photocatalyse	29
II.4.4 Effet des paramètres expérimentaux	30
II.5 Techniques expérimental d'analyse	30
II.5.1 Spectroscopie UV-Visible :	31
II.5.2 Avantages	31
II.5.3 Limites	31
II.6 Conclusion	32
Chapitre III :Résultats et discussions	34
III .1 Introduction	35
III .2 Préparation de l'extrait	35
III .3 Dégradation de bleu de méthylène	36

III .3.1 Courbe d'étalonnage.....	36
III .3.2 Spectre d'absorption UV-Visible de BM:.....	37
III .4 Interprétation des résultats	37
III .4 .1 Effet du pH	37
III .4 .2 Evaluation de l'activité photocatalytique du catalyseur Bi-Cu ZnO sous différentes type de lumière	40
III .4 .3 Effet de concentration.....	41
III.5 Etude cinétique de la photodégradation du bleu méthylène	47
III.6 Conclusion	49
Conclusion générale	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques.....	
Erreur ! Signet non défini.	



Liste des figures

Figure I.1. Principe de la photocatalyse par un semiconducteur.....	8
Figure I.2: Zinc massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse Hydrothermal(c)	13
Figure I.3: Structure cristallographique du ZnO.....	14
Figure I.4: Schématisation de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses	15
Figure I.5: schéma montrant les effets de dopage sur les propriétés de ZnO	19
Figure II.1: Melia Azédarach plante.....	25
Figure II.2 : Les étapes de préparation de l'extrait	26
Figure II.3 : Les étapes de préparation des nanoparticules de ZnO.....	27
Figure II.4 : Structure moléculaire de bleu de Méthylène.....	28
Figure II.5 : Préparation de colorant bleu de méthylène.....	28
Figure II.6: Schéma du montage expérimental utilisé pour la photocatalyse	29
Figure II.7: Appareil d'UV-Visible	31
Figure II.8 : Organigramme expérimental de la biosynthèse et de l'étude photocatalytique des nanoparticules ZnO.....	32
Figure III.1 : Extrait de la plante Melia Azédarach.....	35
Figure III.2 : Solutions de bleu de méthylène préparé pour l'établissement de la courbe d'étalonnage	36
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène.....	37
Figure III.4: Le spectre UV du colorant de bleu de méthylène à 664nm, longueur d'onde maximale.....	37
Figure III.5 : Courbe de détermination du point de charge nulle pH_{pzc} de matériau Bi-Cu ZnO... 38	38
Figure III.6 : Diagramme en barres comparant l'efficacité d'élimination du polluant par le Bi-Cu-ZnO sous différentes PH.....	38
Figure III.7 : Diagramme en barres comparant l'efficacité d'élimination du polluant par le Bi-Cu ZnO sous différentes condition obscurité, lumière solaire et lumière visible.....	40
Figure III.8 : Diagramme en barres illustrant la variation du taux de dégradation en fonction de la concentration initiale du polluant (Bi-Cu-ZnO).....	42
Figure III.9 : Diagramme en barres illustrant l'effet des piègeurs de radicaux ($AgNO_3$, EDTA, IPA) sur l'efficacité de dégradation photo catalytique.	43
Figure III.10 Mécanisme de dégradation du (MB) par Bi-Cu-ZnO sous irradiation visible.:.....	45
Figure III.11 : Cinétique de photodégradation de concentration du bleu de méthylène en fonction du temps.	47

Liste des tableaux

Tableau I-1: classifications des polluants organiques .	4
Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés	23
Tableau II. 2 : Appareillage utilisé	23
Tableau II.3: Classification botanique	25
Tableau III.1 : Paramètres de l'étude cinétique(C=5 mg/l ; m=0.05g ; V=100ml)	48

Liste des abréviations

C° : Degré Celsius

% : Pourcentage d'élimination

BC: Bande de conduction

BM : Bleu de méthylène

BV : Bande de valence

C : Concentration du polluant à l'Instant t

C₀ : Concentration initiale du polluant

COV : Composés organiques volatils

COSV : Composés organiques semi-volatils

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique

e⁻: Électron photogénéré

eV: Électron-volt

g : Gramme

g·cm⁻³: Gramme par centimètre cube

g·mol⁻¹: Gramme par mole

Gpa : Gigapascal

H :heure

H⁺: Trou photogénéré

IPA : Isopropanol

K : Constante cinétique apparente

L : Litre

λ_{max} : Longueur d'onde maximale d'absorption

ml : Millilitre

mg : Milligramme

mg·L⁻¹: Milligramme par litre

min : Minute

min⁻¹: Inverse de minute

mol : Mole

mol·L⁻¹: Concentration molaire

nm : Nanomètre

NPs : Nanoparticules

NPs-ZnO : Nanoparticules d'oxyde de zinc

O₂•⁻: Radical superoxyde

OH : Radical hydroxyle

pH : Potentiel hydrogène

pHpz : Point de charge nulle

POP : Polluants organiques persistants

R² : Coefficient de corrélation

Tpm : Tours par minute

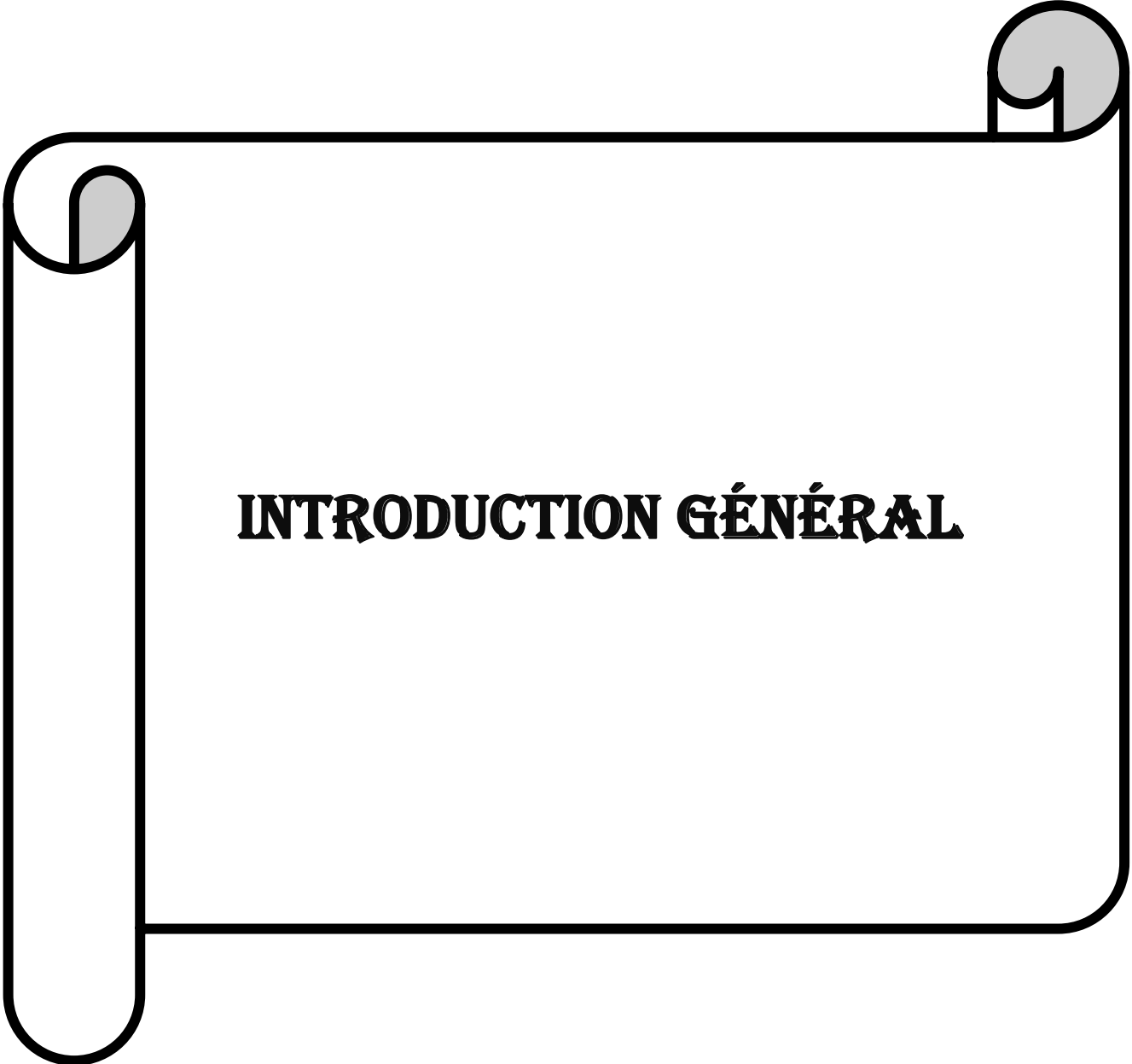
T : Temps de réaction

TOA : Techniques d'oxydation avancée

UV : Ultraviolet

UV-Vis : Spectroscopie ultraviolet-visible

ZnO : Oxyde de zinc



INTRODUCTION GÉNÉRAL

Introduction Générale

La pollution des ressources hydriques par les polluants organiques constitue aujourd'hui l'un des problèmes environnementaux les plus préoccupants. Les colorants, les produits pharmaceutiques, les pesticides et d'autres composés organiques rejetés dans les eaux usées peuvent persister dans l'environnement, perturber les écosystèmes aquatiques et représenter un risque pour la santé humaine. Face à cette problématique, le développement de technologies efficaces et écologiques pour le traitement des eaux contaminées est devenu une priorité [1].

Parmi les approches émergentes, la biosynthèse des nanomatériaux apparaît comme une alternative prometteuse aux méthodes conventionnelles de synthèse. Cette technique repose sur l'utilisation d'extraits végétaux riches en composés bioactifs capables d'agir comme agents réducteurs et stabilisants, permettant ainsi la production de nanoparticules de manière simple, économique et respectueuse de l'environnement [2].

La photocatalyse hétérogène constitue également une technologie avancée particulièrement efficace pour la dégradation des polluants organiques. Ce procédé utilise des semi-conducteurs tels que l'oxyde de zinc (ZnO), capables de générer des espèces oxydantes réactives sous irradiation lumineuse, conduisant à la dégradation des contaminants organiques en composés moins nocifs [3].

Dans ce contexte, ce travail porte sur la biosynthèse de nanoparticules de ZnO codopé au cuivre et au bismuth (Bi-Cu-ZnO) à partir de l'extrait des feuilles de *Melia azedarach* et sur l'évaluation de leur activité photocatalytique dans la dégradation du bleu de méthylène.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique portant sur les polluants organiques, les principes de la photocatalyse hétérogène, les propriétés du ZnO ainsi que les différentes méthodes de synthèse, notamment la biosynthèse verte des nanoparticules.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux, les réactifs et les méthodes expérimentales utilisés pour la préparation de l'extrait végétal, la biosynthèse des nanoparticules Bi-Cu-ZnO et la réalisation des essais photocatalytiques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus, notamment l'étude de l'influence du pH, de la concentration initiale du polluant, des espèces réactives impliquées dans le mécanisme de dégradation.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

La pollution par les composés organiques constitue aujourd'hui une problématique environnementale majeure à l'échelle mondiale. En raison de leur large utilisation dans les secteurs industriels, agricoles et domestiques, ces polluants présentent une forte persistance dans les milieux naturels, où ils peuvent s'accumuler et exercer des effets néfastes sur les écosystèmes ainsi que sur la santé humaine.

Face à ces enjeux, plusieurs procédés de traitement ont été développés, parmi lesquels la photocatalyse hétérogène apparaît comme une solution prometteuse. Cette technologie repose sur l'utilisation de semi-conducteurs capables, sous irradiation lumineuse, de générer des espèces oxydantes réactives permettant la dégradation et la minéralisation des polluants organiques.

Parmi les matériaux photocatalytiques étudiés, l'oxyde de zinc (ZnO) se distingue par ses propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment sa large bande interdite, sa stabilité chimique et son faible coût. Ce chapitre présente une synthèse des connaissances relatives aux polluants organiques, aux principes de la photocatalyse hétérogène, ainsi qu'aux propriétés et méthodes de synthèse du ZnO, en mettant l'accent sur les approches chimiques et biosynthétiques [4].

I.2 Polluants organiques : définition et impacts environnementaux

I.2.1 Définition

Les polluants organiques sont des composés chimiques constitués principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, auxquels peuvent s'ajouter d'autres éléments tels que l'oxygène, l'azote, le soufre ou les halogènes. Ces composés sont introduits dans l'environnement à la suite d'activités humaines telles que les processus industriels, les activités agricoles, les transports et les activités domestiques, mais ils peuvent également provenir de certaines sources naturelles. Lorsqu'ils sont présents à des concentrations élevées dans l'environnement, ces composés peuvent provoquer des effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine [5].

I.2.2 Origines des polluants organiques

Les polluants organiques sont généralement des composés carbonés complexes qui peuvent avoir diverses origines [5] :

I.2.2.1 Origines naturelle

Des phénomènes biologiques ou géologiques peuvent naturellement générer certains polluants organiques tels que :

- La décomposition de la matière organique;
- les feux de forêt ;
- les émissions biologiques de composés organiques volatils;

I.2.2.2 Origines anthropique

La plupart des polluants organiques ont pour origine les activités humaines, notamment :

L'emploi de pesticides et d'herbicides dans le domaine agricole et les procédés industriels;

La combustion partielle de substances organiques;

L'emploi de solvants, de peintures et de produits chimiques;

I.2.3 Nature et Classification des polluants organiques

On peut classifier les polluants organiques en fonction de divers critères, y compris leur composition chimique ou leurs caractéristiques physico-chimiques [5].

Tableau I-1: classifications des polluants organiques.

Critères	Types	Descriptions	Exemples
Sources	Industriels	Activités industriels	PCB , solvants
	Agricoles	Activités agricoles	Pesticides
	Domestiques	Usages domestiques	Médicaments
Comportements	Biodégradables	Dégradés naturellement	Alcools
	Persistants(POP)	Résistants à la dégradation	Dioxines
	Bioaccumulables	S'accumulent	PCB
Volatilités	COV	Volatilité élevée	Benzène
	COSV	Volatilité moyenne	Pesticides

I.2.4 Propriétés physico-chimique

Solubilité: hydrophiles ou lipophiles (affinité pour les graisses).

Volatilité: certains sont volatils (COV) et contribuent à la pollution atmosphérique.

Persistance: capacité à résister à la dégradation biologique, chimique ou photocatalytique

Bioaccumulation: accumulation dans les tissus vivants, surtout pour les composés lipophiles.

Biomagnification : augmentation de la concentration le long de la chaîne trophique.

I.2.5 Impacts environnementaux

Les polluants organiques affectent tous les compartiments naturels [6]:

Sur le sol

- Contamination durable des sols agricoles et naturels;
- Affecte les microorganismes essentiels à la fertilité;
- Risque de transfert vers les cultures et finalement vers l'alimentation;

Sur l'eau

- Transport vers les rivières, nappes phréatiques, océans;
- Bioaccumulation dans les poissons et animaux aquatiques;
- Perturbation de la faune et de la flore aquatique ;

Sur l'air

- Les COV modifient la composition atmosphérique;
- Participent à la formation de polluants secondaires (ozone, smog);

Sur la biodiversité et les écosystèmes

Bioaccumulation et biomagnification au sein des chaînes alimentaires entraînent des effets graves sur la faune (affaiblissement du système immunitaire, reproduction, cancers). Les espèces en haut de la chaîne alimentaire (oiseaux, mammifères) sont particulièrement vulnérables.

I.2.6 Toxicité des polluants organiques

La toxicité dépend de plusieurs facteurs [7] :

- Dose et durée d'exposition;
- Voie d'entrée (inhalation, ingestion, contact cutané);
- Sensibilité de l'organisme;

A. Toxicité aiguë :

C'est une réaction rapide à une exposition de courte durée à une forte concentration :

- Irritations respiratoires et cutanées (COV);
- Troubles neurologiques (certains solvants) ;

B. Toxicité chronique

Résulte d'une exposition prolongée, même à faible dose :

- Cancer (HAP, benzène);
- Perturbation hormonale (pesticides organochlorés, dioxines);
- Troubles immunitaires et reproductifs;
- Effets neurotoxiques ;

I.3. Photocatalyse et semi-conducteur**I.3.1 Généralités:**

Les origines du terme "photocatalyse" remontent à trois mots grecs :

"Photos" (qui signifie lumière), "kata" (qui signifie vers le bas ou vers l'arrière) et "lyse" (qui signifie dissolution ou décomposition). La photocatalyse est ainsi définie comme l'action d'une substance appelée "photocatalyseur" qui accélère, sous l'effet de la

Lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. De nos jours, le terme "photocatalyse"

Fait généralement référence à la "photocatalyse hétérogène", dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur (le plus souvent le dioxyde de titane TiO_2 ou l'oxyde de zinc ZnO), et non une molécule ou un complexe métallique de transition.

La photocatalyse est couramment utilisée dans la purification de l'air et le traitement des eaux [8].

I.3.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée (TOA) très efficace. Elle permet la production des radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$. Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Le principe de la photocatalyse repose sur l'action simultanée des photons, émis soit par le soleil soit par une lampe U.V., et d'une couche catalytique qui permet la destruction des molécules. De ce fait, la minéralisation de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien.

Elle peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est déjà employé pour l'utilisation de verre autonettoyant ; toutefois cette application est associée à une seconde propriété du semi-conducteur irradié (la superhydrophilie).

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites Photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (**Figure.I.1**).

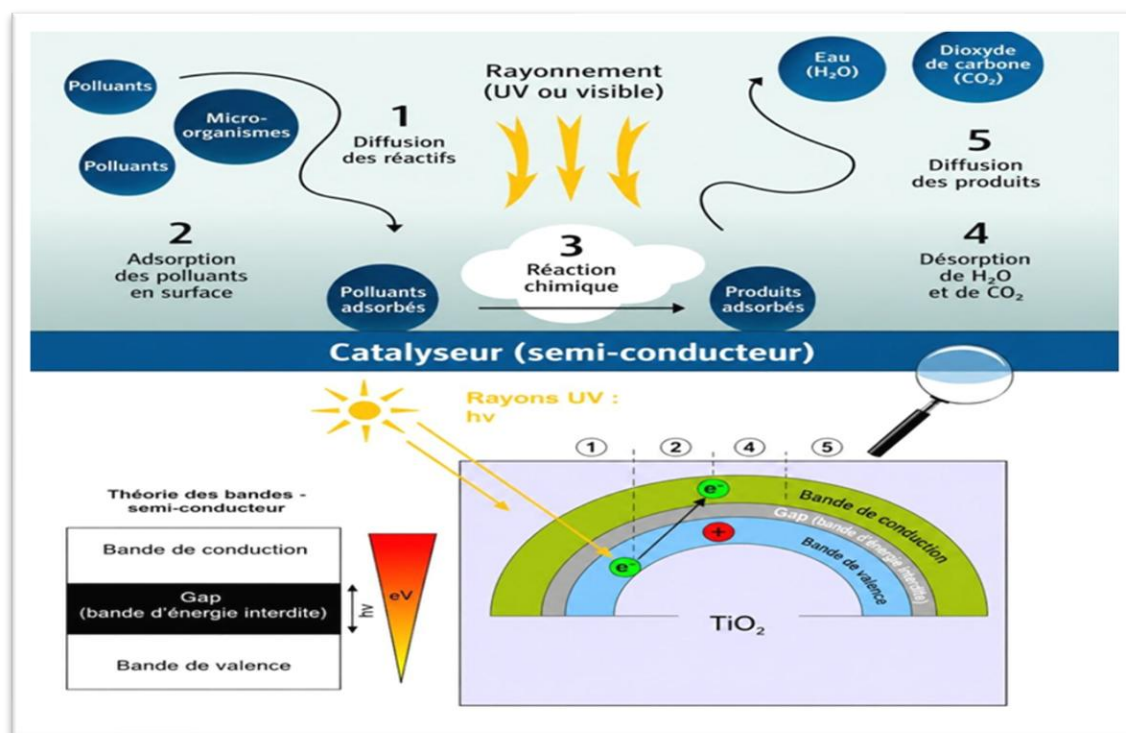


Figure I.1. Principe de la photocatalyse par un semi-conducteur.

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Il se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface Solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes [9,15].

1-transfert des réactifs vers la surface du solide

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux d'une substance (vers la Surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration de cette substance. Le

Facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les Liquides que dans les gaz.

2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a Formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires Actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme Différent de l'activation thermique.

3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur.

En Effet, les Réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées Intervenant réellement dans une transformation.

4- Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5- Transfert des produits quittant le catalyseur

La catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les Molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres:

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure Massique ;

- D'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs;

- D'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les Intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique;

I.3.3 Les avantages de la photocatalyse

La photocatalyse offre de nombreux bénéfices parmi lesquels on peut mentionner [10]:

- Il s'agit d'une technologie destructive et non sélective;
- Il est possible de réaliser une minéralisation complète : la formation de H_2O et de CO_2 , ainsi que d'autres espèces;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante;
- Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques et est Abordable;
- Elle fonctionne avec de faibles niveaux de polluants;
- Elle requiert une consommation d'énergie réduite;

I.3.4 Les inconvénients de la photocatalyse

- Restreinte par le transfert de masses;
- Le photocatalyseur doit être récupérée après la réaction;
- Destruction des filets ;
- La lampe est limitée en termes d'efficacité et de durée de vie;
- Les problèmes liés aux eaux usées résultent de la dégradation photocatalytique;

I.3.5 Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un domaine aux applications très variées. Elle se Révèle être une science catalytique arrivée à maturité et on peut le souligner [11,12].

- ❖ La déposition de ZnO sous diverses formes : films minces, matériaux autonettoyants;
- ❖ Le traitement de l'eau par l'élimination des polluants;
- ❖ La purification de l'air (élimination des COV, des odeurs et des gaz toxiques);
- ❖ La dégradation des substances toxiques en ultra-traces dans l'eau;
- ❖ L'utilisation de l'énergie solaire pour la potabilisation de l'eau;
- ❖ L'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (Nox);

I.3.6 Paramètres influençant la réaction photo catalytique.

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont les suivants [9] .

- La concentration en catalyseur;
- La concentration initiale du polluant;

- Le pH;
- Le flux lumineux;
- La structure cristalline;
- La taille des particules;
- La composition aqueuse;
- L'oxygène dissous;
- La température;

I.3.7 Rôle des semi-conducteurs dans la dégradation sous irradiation

Les semi-conducteurs ont une importance cruciale dans les procédés de photocatalyse hétérogène, une technologie de pointe pour la décomposition des substances polluantes organiques présentes dans l'eau et l'air. Quand un semi-conducteur est exposé à une lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à son écart énergétique (band gap), des paires électron-trou (e^-/h^+) sont produites au sein de sa structure électronique.

Sous l'influence de la lumière, les électrons situés dans la bande de valence (BV) sont stimulés pour passer à la bande de conduction (BC), créant ainsi des lacunes positives au sein de la bande de valence.

Ces charges peuvent se déplacer vers la surface du catalyseur et s'engager dans des réactions d'oxydoréduction avec les molécules adsorbées sur le matériau. Généralement, les électrons interagissent avec l'oxygène dissous pour créer des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), tandis que les trous oxydèrent les molécules d'eau ou les ions hydroxyles pour générer des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) d'une grande réactivité [13].

Ces espèces radicalaires présentent la capacité d'oxyder et de minéraliser les polluants organiques complexes en produits plus simples, notamment le CO_2 , l' H_2O et des ions minéraux. Ce mécanisme représente le fondement du processus de photodégradation photocatalytique, lequel fait l'objet d'études approfondies pour l'élimination des colorants, des pesticides, des composés pharmaceutiques et d'autres contaminants organiques persistants [13].

Les semi-conducteurs couramment employés en photocatalyse incluent principalement le TiO_2 , le ZnO , le CdS . Cependant, l'oxyde de zinc (ZnO) attire particulièrement l'attention grâce à sa bande interdite étendue (~ 3.37 eV), son importante énergie de liaison des excitons

et son activité photocatalytique élevée. En outre, il offre une stabilité chimique appréciable, un coût modeste et une facilité de synthèse en nanoparticules [14].

Plusieurs éléments influencent les performances photocatalytiques des semi-conducteurs, tels que :

- Les dimensions et la forme des nanoparticules;
- La surface spécifique;
- Le taux de recombinaison électron-absence d'électrons;
- La configuration cristalline;
- L'altération de surface ou le dopage;

Par conséquent, l'ajustement de ces paramètres contribue grandement à améliorer la performance de la dégradation photocatalytique des polluants organiques lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

I.4. L'oxyde de zinc(ZnO) comme photocatalyseur

Le ZnO est un semi-conducteur typique à large bande interdite. En raison de ses propriétés particulières, il est bien adapté à de nombreuses applications biomédicales, notamment pour ses effets antibactériens, antifongiques et anticancéreux [14].

I.4.1 Généralité du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique constitué d'environ 80,36 % de zinc et 9,66 % d'oxygène. Sa masse molaire est de 81,38 g/mol , sa température de fusion atteint 1975 °C 43 , et sa densité est de 5,6 g/cm³. À l'état naturel, l'oxyde de zinc se présente sous forme de "zincite", un minéral rare. Il peut également être synthétisé industriellement sous forme massive. Ce composé se manifeste généralement sous forme d'une poudre inodore, de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, le ZnO possède plusieurs avantages : il n'est ni inflammable ni explosif en cas d'incendie, et il est relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain, ce qui le rend sûr pour diverses applications [15].

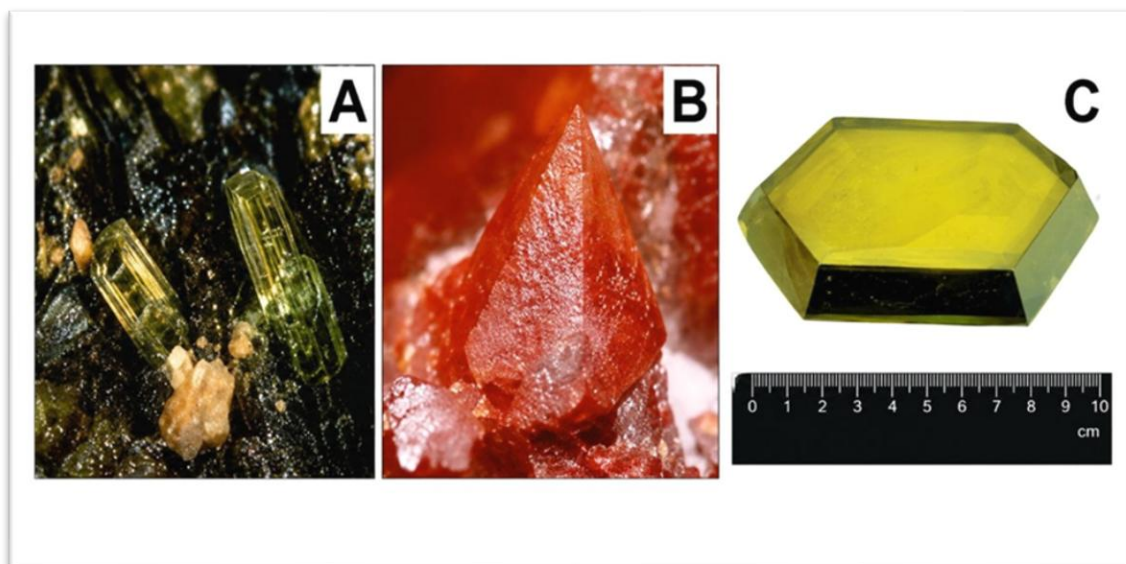


Figure I.2: Zinc massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse Hydrothermal(c)

I.4.2 Quelques propriétés de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO , qui se présente sous différentes formes : solide, couche mince ou nanostructure. Il se distingue par des propriétés physico-chimiques remarquables, telles que sa nature semi-conductrice, sa transparence sur une large partie du spectre visible, sa bonne activité catalytique, sa faible toxicité et son abondance. Par ailleurs, l'oxyde de zinc est une substance insoluble dans l'eau, naturelle sur Terre. Mais il se dissout facilement dans les milieux acides. [15]

I.4.2.1 Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc se présente sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (Phase B4), la structure blende (phase B3) et la structure Rock-Salt (phase B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa) (Figure I.3) à température et pression ambiante, le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c . Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496\text{nm}$, $c = 0.52042\text{ nm}$ et $\beta = 120^\circ$. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement.

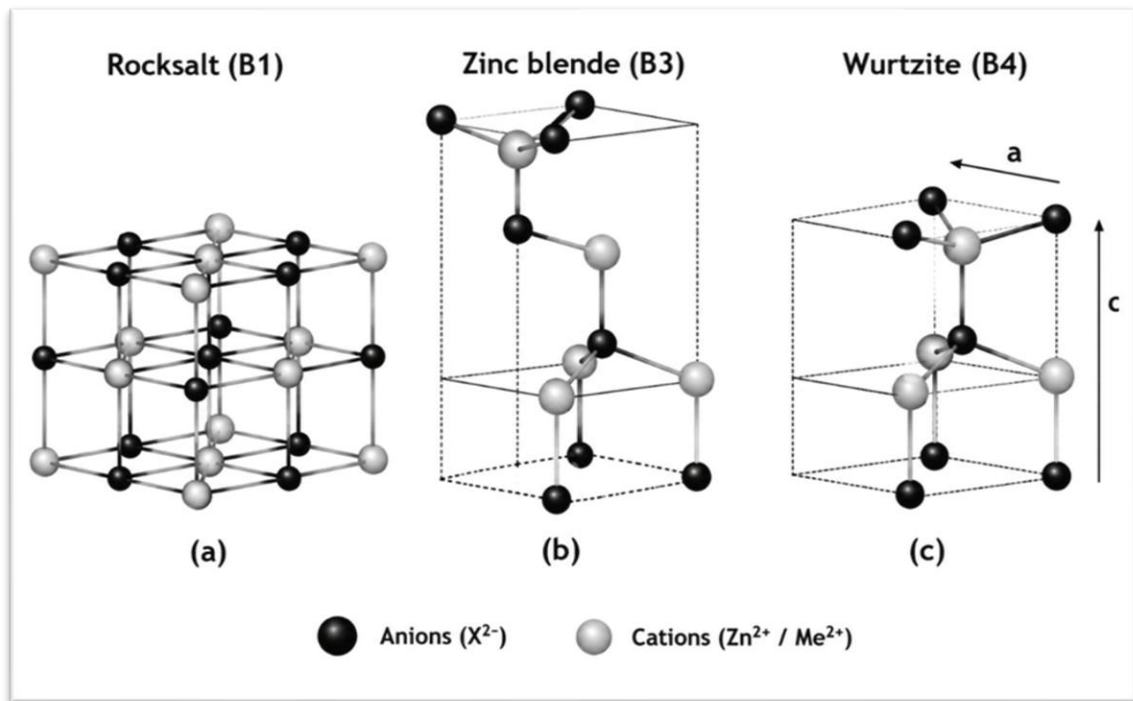


Figure I.3: Structure cristallographique du ZnO

I.4.2.2 Propriétés électriques et électroniques :

Les propriétés électriques et électroniques de l'oxyde de zinc dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de zinc sont semi-conductrices (avec une bande interdite de 3,37 eV à température ambiante) en raison de la petite taille des nano cristaux. Elles présentent une résistance supérieure à 20 GΩ, notamment pour les nanoparticules de zinc obtenues par synthèse organométallique [15].

I.4.2 Applications de ZnO

L'oxyde de zinc est utilisé dans de nombreux domaines grâce à ses propriétés variées. Il sert de pigment dans la fabrication des peintures, des encres, des plastiques et des produits cosmétiques, en raison de sa grande blancheur et de son pouvoir couvrant. Il est également employé comme agent de protection solaire dans les crèmes et les lotions [16].

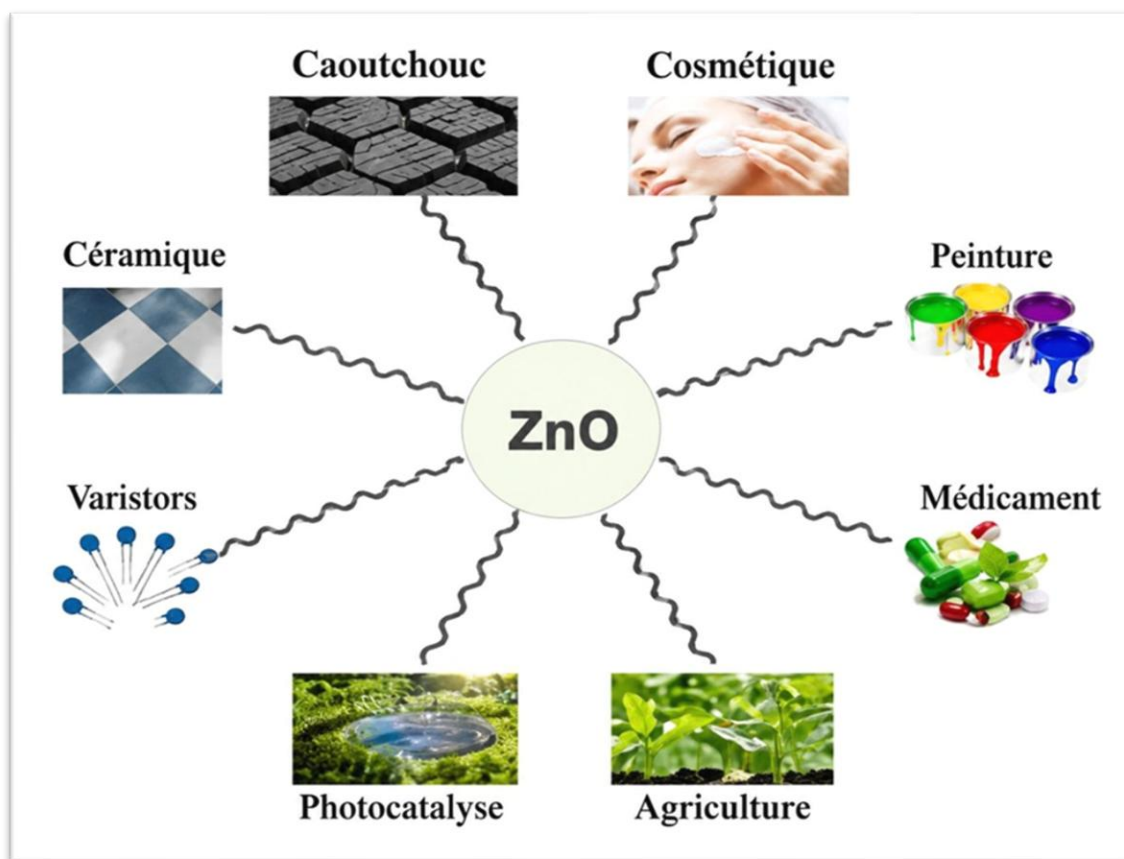


Figure I.4: Schématisation de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses

I.5. Comparaison des approches chimique classique vs biosynthèse (Méthode vertes)

I.5.1 Méthode chimique

Les méthodes chimiques sont faciles à mettre en œuvre, moins coûteuses et Permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. [16]

I.5.1.1 Méthode sol-gel :

Le procédé sol gel, correspondant à l'abréviation « solution gélification », il Permet de fabriquer des nanomatériaux à partir de solution d'alkoxydes ou de Colloïdes. Ce procédé repose sur des réactions décondensation non organique .L'intérêt de cette méthode réside dans la capacité à contrôler l'homogénéité et la Structure nanométrique lors des premières étapes de production. Cette technique Permet la fabrication de pièces massives ainsi que le dépôt de couches superficielles Sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la

production de Composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels: optique, magnétique électronique, super Conducteur à haut température, catalyseur, énergie, capteurs.

I.5.1.2 Méthode par précipitations

Dans cette méthode, les nanoparticules sont fabriquées en formant Simultanément de petits noyaux, puis en les faisant croître et en les agglomérants. Les avantages de ce processus comprennent sa simplicité, l'absence de nécessité Températures élevées et son efficacité énergétique globale, mais l'un de ses principaux Inconvénients est que les nanoparticules produites contiennent une grande quantité de molécules d'eau adsorbées qui peuvent affecter leurs propriétés. D'autre Inconvénients comprennent les difficultés liées à la reproductibilité des lots, à une Distribution inadéquate de la taille des particules et à une agglomération Importante.

I.5.1.3 Méthode hydrothermal

Les processus hydrothermaux se déroulent dans un récipient de réaction fermé spécifique appelé autoclave, avec une haute pression et une température élevée. Les Matériaux insolubles ou peu solubles à température ambiante, sont dissous et recristallisés sous haute pression et à une température prédéfinie. Il est possible d'utiliser différents solvants dans de telles réaction: par exemple, lorsque l'eau est utilisée, le processus est connu sous le nom de technique hydrothermale, tandis que si des solvants organiques tels que l'éthanol ou les polyols sont utilisés, l'approche est appelée technique solvothermale. Les avantages des techniques hydrothermales Comprennent une grande pureté et un haut degré de cristallinité du produit. Un Contrôle précis de la taille finale, de la morphologie et de la phase cristalline de nanostructures, tout en minimisant la pollution liée aux conditions du système fermé, Est essentiel. C'est pourquoi cette approche est souvent considérée comme respectueuse de l'environnement et est incluse dans les métrologies vertes pour la production de NPsZnO. Cependant, cette méthode présente également quelques Inconvénients, tels que la lenteur de la cinétique de réaction à une température donnée, le coût élevé des autoclaves nécessaires, des limitations dans l'observation de la réaction (le réacteur ne peut pas être ouvert pour suivre le processus) et des risques potentiels de sécurité lors de l'utilisation de l'autoclave.

I.5.2 Biosynthèse (approche verte)

En raison de leur composition très riche en composés phytochimiques, certaines parties de la plante telles que les feuilles, les tiges et les fleurs peuvent être utilisées dans la biosynthèse pour la synthèse des NpsZnO. Notamment, l'utilisation d'extraits naturels provenant des parties de plantes dans un processus chimique est extrêmement respectueuse de l'environnement [17].

Selon la méthode de synthèse verte, ces composés sont extraits en utilisant des solvants respectueux de l'environnement, comme l'eau distillée. Le mélange de l'extrait avec le précurseur métallique permet ensuite de générer les nanoparticules cibles. Les composés bioactifs présents dans l'extrait végétal jouent un rôle essentiel dans la création de nanoparticules dans le cadre de la synthèse verte. Les ions métalliques peuvent être réduits en nanoparticules métalliques grâce à différents processus d'oxydation. Les substances phytochimiques présentes dans l'extrait de plante peuvent aussi jouer un rôle de stabilisant en empêchant l'agglomération des nanoparticules qui en résulte.

I.6 Résumé des travaux récents sur ZnO biosynthétisé ou composites biosynthétiques pour la photocatalyse

Au cours des dernières années, un grand nombre de recherches se sont dirigées vers la biosynthèse verte des nanoparticules de ZnO, en utilisant des extraits végétaux, des microorganismes ou des biomolécules naturelles comme agents réducteurs et stabilisants. Cette méthode favorise l'évitement de l'emploi de substances chimiques nocives et encourage le développement de processus écologiques [18].

La biosynthèse de nanoparticules métalliques comme le ZnO, l'Ag et le CuO a été analysée à partir d'extraits de plantes médicinales du Sahara. Les extraits contiennent des phytocomposés qui interviennent à la fois comme réducteurs et agents stabilisants dans le processus de formation des nanoparticules. Les nanoparticules produites ont été analysées à l'aide de diverses méthodes comme l'UV-Visible, le FTIR, XRD, le SEM et l'EDX, attestant de leur structure à l'échelle nanométrique ainsi que de leur stabilité [18].

Dans un autre travail de recherche, a produit des nanoparticules de ZnO par méthode écologique et a examiné leurs caractéristiques microbiologiques et toxicologiques. Les données indiquent que les nanoparticules biosynthétisées possèdent une forte activité

catalytique et antimicrobienne, illustrant leur potentiel d'utilisation dans le domaine environnemental et biomédical.

De plus, a affiné les conditions opérationnelles pour la synthèse écologique des nanoparticules de ZnO, en se servant d'un extrait de feuilles de Phoenix dactylifera (palmier dattier). L'extrait végétal, riche en composés phénoliques et flavonoïdes, joue un rôle dans la diminution des ions métalliques et la stabilisation des nanoparticules créées. Les nanoparticules produites affichent des caractéristiques structurales bénéfiques pour des utilisations en catalyse et photocatalyse.

Par ailleurs, diverses recherches récentes ont démontré que l'élaboration de composites biosynthétiques contenant du ZnO, en association avec d'autres substances telles que le graphène, les polymères naturels ou d'autres oxydes métalliques, contribue à renforcer l'efficacité photocatalytique. Ces matériaux composites favorisent la dissociation des charges photo-générées et limitent la recombinaison électron-trou, ce qui booste la génération d'espèces réactives à l'origine de la décomposition des polluants. Par conséquent, les nanoparticules de ZnO biosynthétisées constituent une option prometteuse par rapport aux photocatalyseurs traditionnels, en raison de leur coût modeste, de leur faible toxicité et de leur grande efficacité dans la dégradation des polluants organiques lorsqu'elles sont exposées à la lumière.

I-7-Principe de Dopage du ZnO

Le ZnO (oxyde de zinc) est un semi-conducteur de type II–VI largement utilisé dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques grâce à sa large bande interdite et ses propriétés de conduction.

Le dopage consiste à introduire des impuretés contrôlées dans le réseau cristallin afin de modifier les propriétés physiques du matériau. [19]

I-7-1-Effets généraux du dopage

Le dopage du ZnO permet d'améliorer :

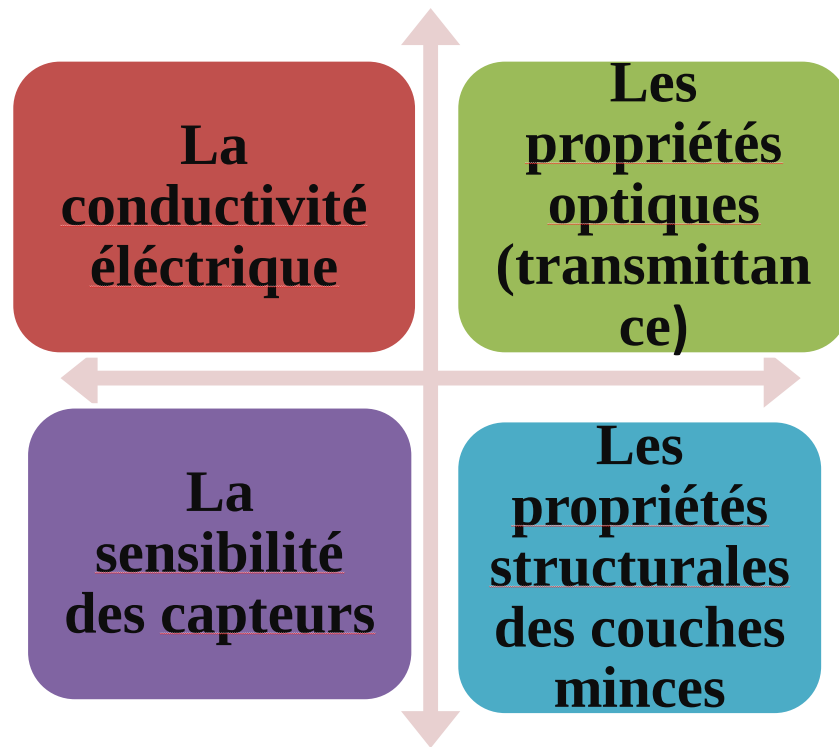


Figure I-5: schéma montrant les effets de dopage sur les propriétés de ZnO

I-7-2-Types de dopants utilisés [19]

Le ZnO peut être dopé par différents éléments selon les applications :

Aluminium (Al) : dopant donneur de type n, améliore la conductivité.

Indium (In) : améliore la mobilité des porteurs de charge.

Cuivre (Cu) : influence les propriétés électriques et structurales.

Argent (Ag) et Or (Au) : modifient fortement les propriétés optiques et la réponse des capteurs.

I-7-3-Méthodes de dopage

- **Implantation ionique**

L'implantation ionique est une technique physique permettant d'introduire des ions dans un matériau semi-conducteur. Les ions pénètrent dans une couche superficielle et modifient les propriétés chimiques et physiques du matériau. [17]

Lors de leur interaction avec le matériau, les ions perdent leur énergie selon deux mécanismes :

- le pouvoir d'arrêt électronique (Se);
- le pouvoir d'arrêt nucléaire (Sn) ;

Simulation et implantation

La simulation du comportement des ions dans la matière peut être réalisée à l'aide de codes Monte Carlo tels que TRIM/SRIM, permettant d'étudier :

- la profondeur de pénétration des ions;
- les défauts créés dans la structure;
- la distribution des ions implantés;

Dopage par spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt chimique de couches minces basée sur la pulvérisation d'une solution sur un substrat chauffé, permettant la formation du matériau dopé.

I-7-4-Effets du dopage sur les propriétés du ZnO**a)- Propriétés structurales**

Le dopage peut entraîner :

- une modification de la taille des grains;
- un changement des paramètres de maille;
- l'apparition de défauts cristallins ;

b)-Propriétés électriques

Le dopage entraîne :

- une augmentation de la conductivité électrique;
- une variation de la résistivité selon la concentration des dopants;
- une amélioration du transport des porteurs de charge;

c)-Propriétés optiques

Le dopage influence :

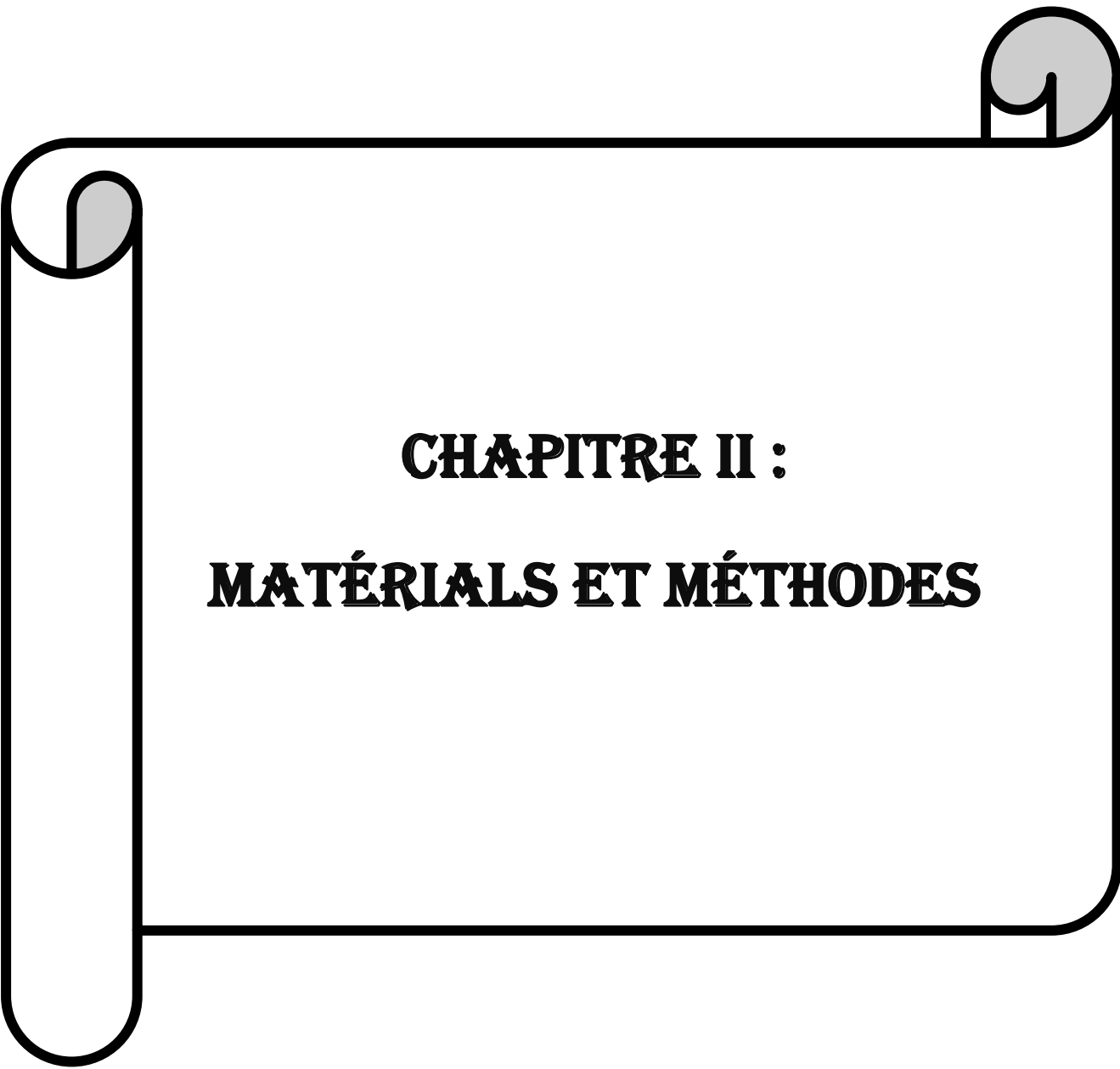
- la transmittance;
- la largeur de la bande interdite (gap énergétique);
- les performances optoélectroniques du matériau;

I.7 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les bases théoriques relatives aux polluants organiques ainsi qu'aux procédés de leur élimination par photocatalyse hétérogène. Les différents types de polluants, leurs sources, leurs propriétés et leurs impacts environnementaux ont été analysés, mettant en évidence leur dangerosité pour les écosystèmes et la santé humaine. [2;6]

La photocatalyse, basée sur l'activation de semi-conducteurs sous irradiation lumineuse, constitue une technique efficace pour la dégradation de ces contaminants. Parmi les matériaux étudiés, le ZnO se distingue par ses performances photocatalytiques, sa disponibilité et ses propriétés optoélectroniques favorables.

Enfin, les méthodes de synthèse écologiques du ZnO, notamment la biosynthèse, représentent une alternative durable aux procédés chimiques conventionnels. Elles ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de photocatalyseurs efficaces, économiques et respectueux de l'environnement dans le domaine du traitement des polluants organiques. [14]



CHAPITRE II :

MATÉRIALS ET MÉTHODES

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés pour la biosynthèse des nanoparticules de Bi-Cu ZnO à partir de l'extrait des feuilles de Melia Azédarach. Les différentes étapes comprennent la préparation de l'extrait végétal, la synthèse des nanoparticules, leur traitement thermique ainsi que l'évaluation de leur activité photocatalytique dans la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV-visible.

II.2. Matériel et Produits:

II.2.1 Produits:

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique
Nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
Nitrate d'argent	AgNO_3
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
Nitrate de bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Hydroxyde de sodium	NaOH
Chlorure de sodium	NaCl
Acide chlorhydrique	HCl
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Bleu de méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

II.2.2 Appareillage

Tableau II. 2 : Appareillage utilisé

Appareil	Utilisation
Agitateur magnétique	Homogénéisation des solutions
Thermomètre	Contrôle de la température pendant les expériences
Four de calcination	Traitement thermique des nanoparticules

Centrifugeuse	Séparation des nanoparticules
Lampe UV-visible	Etude photo catalytique
Spectrophotomètre UV-Vis	Analyse de la dégradation des polluants
Montage a reflux	Chauffe sans perte de produit
Balance analytique	Mesure précise des masses des réactifs
Etuve de séchage	Séchage des échantillons
PH-mètre	Mesure et ajustement du PH
Verrerie de laboratoire	Préparation et manipulation des solutions
Mortier	Broyage et homogénéisation des poudres
Réacteur	Réaliser la réaction chimique dans des conditions contrôlées

II.2.3 Présentation de la plante Melia Azédarach

II.2.3.1 Description botanique

Arbre caduc atteignant environ 7 à 15 mètres de hauteur, avec une couronne arrondie et une écorce brun-grisâtre [20].

Feuilles

Feuilles alternes, composées, bi- ou tripennées, avec des folioles lancéolées et dentées.

Fleurs

Petites fleurs parfumées de couleur lilas à violet pâle, regroupées en grappes.

Fruits

Fruits sphériques jaunes à maturité, persistants sur l'arbre.

Écorce

Écorce brun-grisâtre devenant fissurée avec l'âge



Figure II.1: Melia Azédarach plante

II.2.3.2 Principaux constituants chimiques

Les études photochimiques montrent la présence de [21].

Li monoïdes : composés caractéristiques des Méliacée.

Triterpénoides : notamment de type tirucallane.

Flavonoïdes : composés à propriétés antioxydants.

Lignines : composés phénoliques naturels.

Stéroïdes / Phytotrons : molécules d'origine terpénique.

Composés phénoliques : acides phénoliques, tanins, etc.

Tableau II.3: Classification botanique

Règne	Planta
Clade	Angiospermes
Clade	Eu dicotylédones
Clade	Résidées
Ordre	Spinales
Famille	Méliacée
Genre	Melia
Espèce	Melia azédarach

II.3 Mode opératoire

II.3.1 Préparation de l'extrait de feuille

Les feuilles de *Melia azedarach* ont été soigneusement lavées à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés, puis séchées et découpées en petits morceaux. Une masse de 20 g des feuilles préparées a été introduite dans 200 ml d'eau distillée. Le mélange a ensuite été chauffé jusqu'à ébullition à 100 °C pendant 30 minutes afin d'extraire les composés bioactifs contenus dans les feuilles. Après refroidissement à température ambiante, la solution obtenue a été filtrée à l'aide d'un papier filtre afin d'obtenir un extrait végétal clair utilisé dans la biosynthèse des nanoparticules de ZnO.

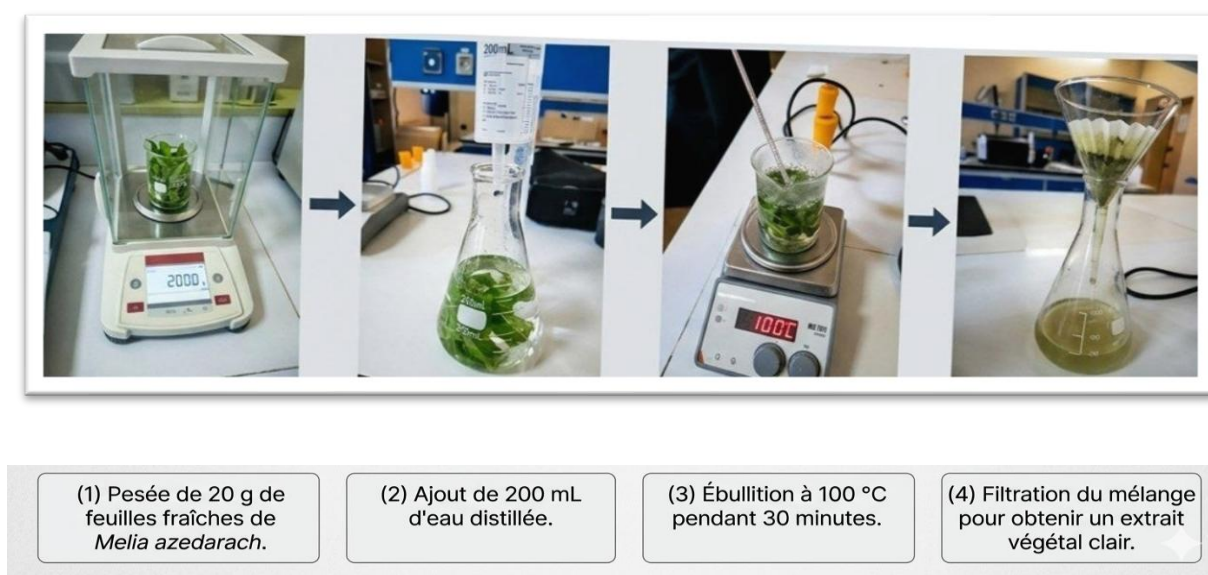


Figure II.2 : Les étapes de préparation de l'extrait

II.3.2 Synthèse des nanoparticules de ZnO

Après la préparation de l'extrait végétal, la synthèse des nanoparticules de ZnO a été réalisée en dissolvant 2,5 g de nitrate de zinc, 0,05 g de nitrate de bismuth et 0,1 g de nitrate de cuivre dans 80 ml d'eau distillée sous agitation continue jusqu'à dissolution complète des sels métalliques. Ensuite, 20 ml de l'extrait de *Melia azedarach* ont été ajoutés progressivement au mélange réactionnel sous agitation continue.

Le mélange obtenu a été chauffé à 70 °C pendant 2 heures sous agitation magnétique. Le pH de la solution a ensuite été ajusté progressivement jusqu'à une valeur de 10 par addition lente d'une solution de NaOH (2 M). La suspension formée a été laissée au repos pendant 24 heures à température ambiante afin de favoriser la formation du précipité.

Le précipité obtenu a été récupéré puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions résiduels. Un dernier lavage a été effectué à l'aide de 50 à 100 ml

d'éthanol absolu. Après lavage, le produit a été centrifugé puis séché dans une étuve à 80 °C pendant plusieurs heures jusqu'à obtention d'une masse constante.

Enfin, le produit séché a été introduit dans un creuset propre puis calciné dans un four à 400 °C pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu a été légèrement broyé afin d'obtenir une poudre fine de nanoparticules de ZnO.



Figure II.3 : Les étapes de préparation des nanoparticules de ZnO

II.4 Étude photocatalytique de la dégradation du bleu de méthylène

II.4.1 Préparation de solution du bleu de méthylène

Bleu de méthylène est un colorant organique cationique utilisé comme polluant modèle dans les études de photocatalyse afin d'évaluer l'efficacité des matériaux photocatalytiques dans la dégradation des contaminants organiques sous irradiation lumineuse, en suivant la diminution de sa concentration ou de son intensité colorée au cours du temps.

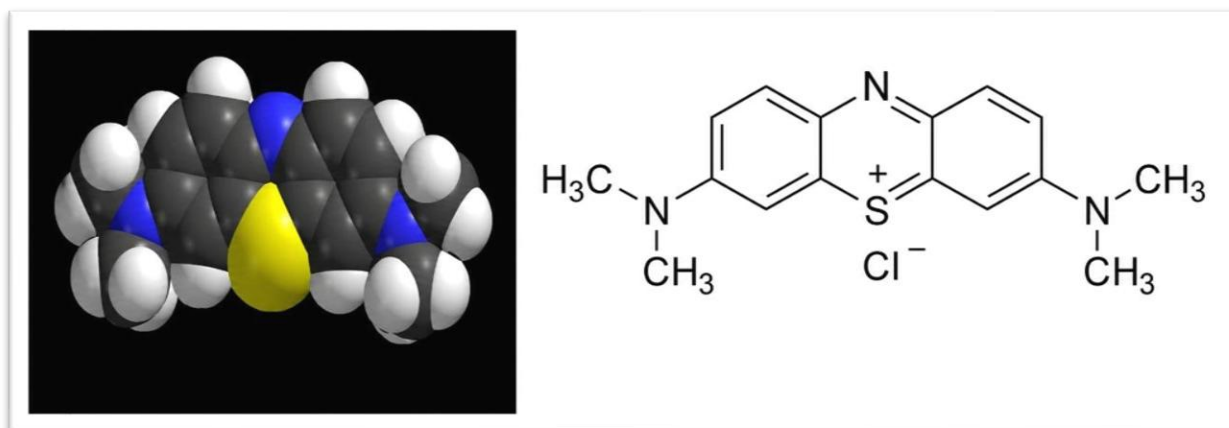


Figure II.4 : Structure moléculaire de bleu de Méthylène

Caractéristique et structure chimique du Bleu de Méthylène [22].

Nom commercial : Méthylène bleu

Famille : Colorant basique

Masse Molaire (g/mol) : 319,85

λ Max (nm) : 664

T° fusion : Décomposition à 180°C

Analyse : Spectrophotométrie UV-vis



Figure II.5 : Préparation de colorant bleu de méthylène

II.4.2 Procédure photo catalytique

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées dans un réacteur en verre sous irradiation d'une lampe visible en présence du photocatalyseur étudié. Un volume déterminé

de la solution polluante (bleu de méthylène) a été introduit dans le réacteur, puis une quantité appropriée de photocatalyseur a été ajoutée au milieu réactionnel. Avant l'irradiation, la suspension a été maintenue sous agitation magnétique dans l'obscurité pendant 45 minutes afin d'établir l'équilibre d'adsorption-désorption entre le polluant et la surface du photocatalyseur.

Après cette étape, le système a été exposé à une irradiation UV/visible sous agitation continue. Des prélèvements ont été effectués à intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la dégradation photo catalytique. Les échantillons prélevés ont ensuite été séparés du photocatalyseur par filtration ou centrifugation avant analyse.

La concentration résiduelle des polluants a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.



Figure II.6: Schéma du montage expérimental utilisé pour la photocatalyse

II.4.3 Conditions expérimentales de la photocatalyse

Les expériences photo catalytiques ont été réalisées dans un réacteur en verre sous irradiation UV-visible. Les principaux paramètres expérimentaux utilisés sont résumés comme suit :

- **Volume de la solution polluante** : 100 ml
- **Concentration initiale du polluant** : 5 mg/L
- **Masse du photocatalyseur** : 0,05 g
- **Temps d'adsorption dans l'obscurité** : 45 min
- **Temps total d'irradiation** : 180 min
- **Température** : ambiante
- **Source lumineuse** : lampe visible

- **II.4.4 Effet des paramètres expérimentaux**

- Afin d'optimiser l'efficacité photocatalytique des nanoparticules synthétisées, plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés, notamment la concentration initiale du polluant, la masse du photocatalyseur, le pH du milieu réactionnel, l'ajout du peroxyde d'hydrogène ainsi que l'effet des agents de piégeage des espèces réactives.

- **a) Effet de la concentration initiale**

L'influence de la concentration initiale du polluant sur la dégradation photocatalytique a été étudiée sous irradiation UV-visible dans les mêmes conditions expérimentales.

- **b) Effet de la masse du photocatalyseur**

L'effet de la masse des nanoparticules de ZnO sur le rendement de dégradation a été évalué en faisant varier la quantité du photocatalyseur ajouté à la solution polluante.

- **c) Effet du pH**

L'influence du pH du milieu réactionnel a été étudiée à différentes valeurs de pH (3, 7,8 et 12) afin d'évaluer son effet sur l'activité photo catalytique.

- **d) Effet de scavanger**

Des expériences de piégeage des espèces réactives ont été réalisées afin d'identifier les espèces actives impliquées dans le mécanisme photo catalytique. Les agents utilisés sont :

- Ag NO₃ pour les électrons (e⁻)
- Isopropanol pour les radicaux hydroxyles (•OH)
- EDTA pour les trous positifs (h⁺)

- **II.5 Techniques expérimental d'analyse**

La partie la plus importante de la recherche sur les NPs est la caractérisation qui est généralement basée sur la taille, la morphologie, la cristallinité, la charge et la composition des NPs. Parmi les techniques de caractérisation des nanoparticules, la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) a été utilisée dans notre étude [22].

• II.5.1 Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière par une substance dans le domaine ultraviolet et visible. Elle est très utilisée en chimie, biochimie, pharmacie et analyse environnementale [22].

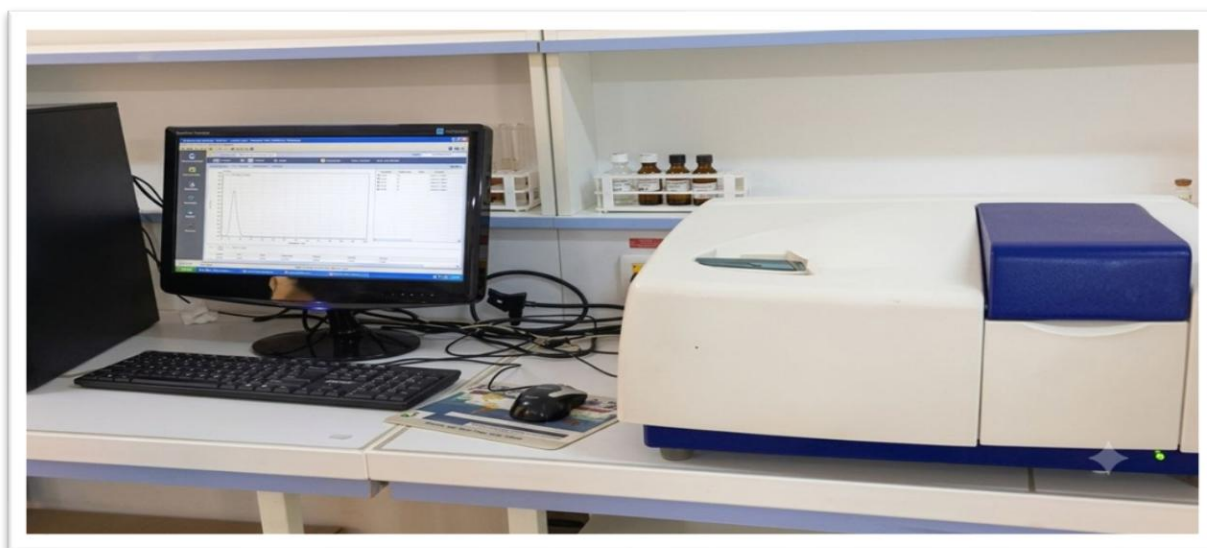


Figure II.7 : Appareil d'UV-Visible

• II.5.2 Avantages

- Rapide.
- Simple.
- Peu coûteuse.
- Bonne précision.
- Méthode non destructive .

• II.5.3 Limites

- Nécessite des espèces absorbant en UV ou visible
- Sensible aux impuretés
- Certaines solutions très concentrées donnent des erreurs

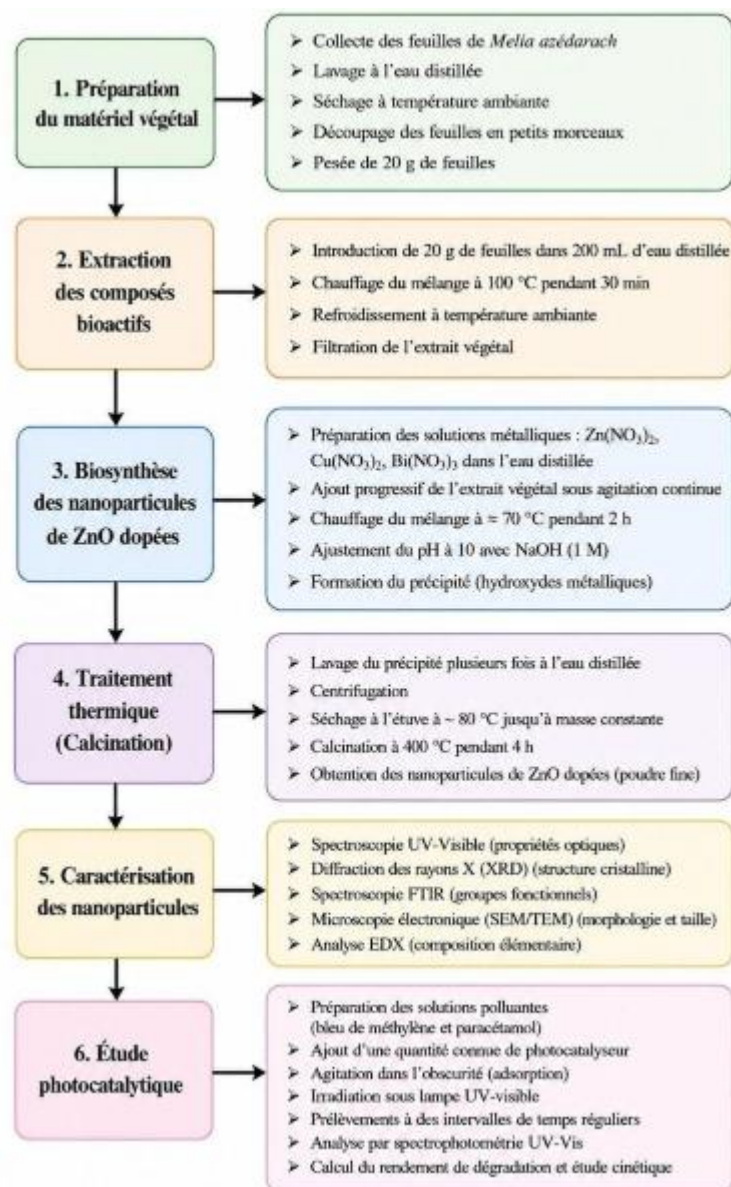
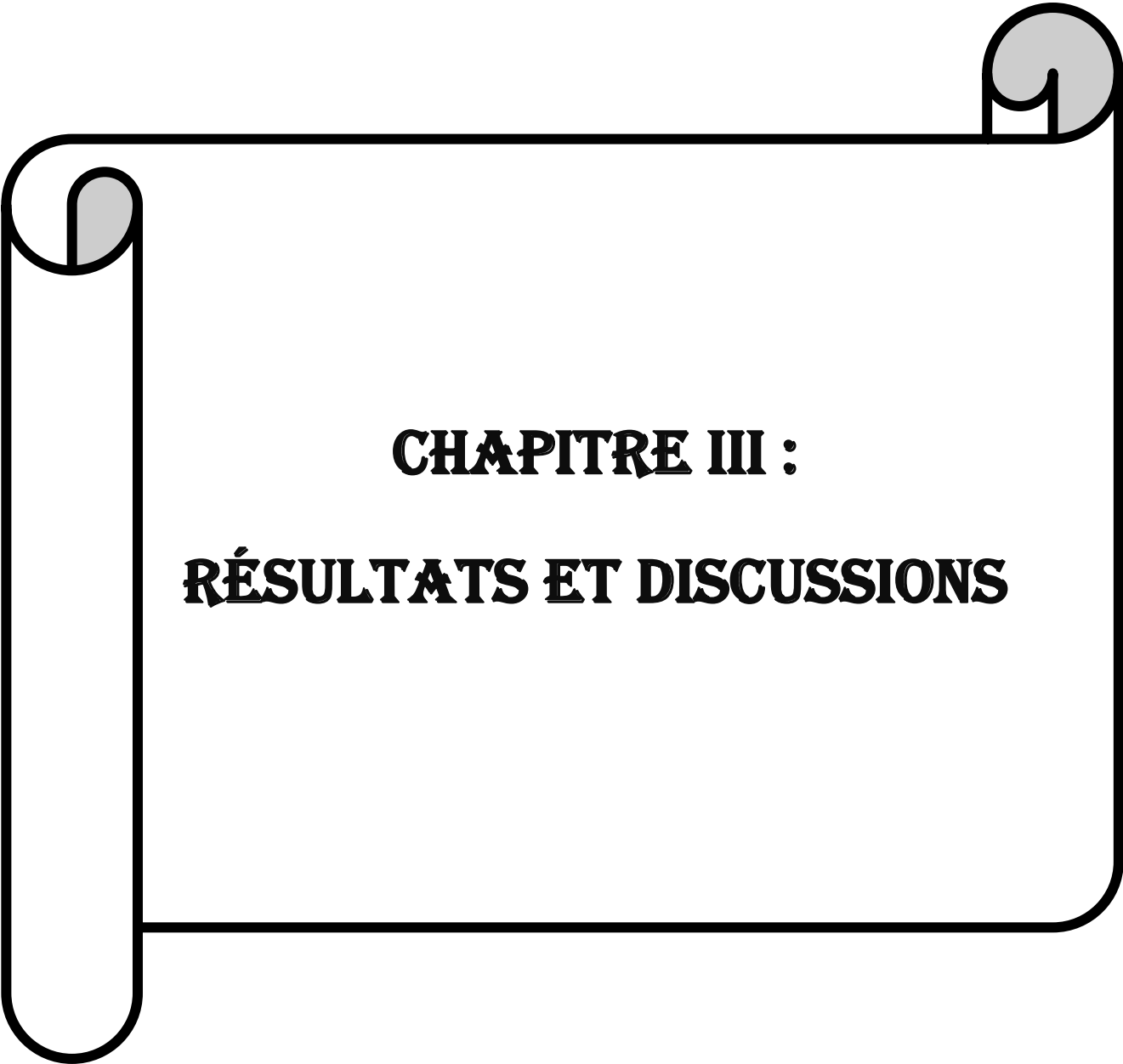


Figure II.8 : Organigramme expérimental de la biosynthèse et de l'étude photocatalytique des nanoparticules ZnO.

• II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les différents matériaux, produits chimiques et méthodes expérimentales utilisés pour la biosynthèse des nanoparticules de ZnO dopées ont été présentés. Les différentes étapes de préparation de l'extrait végétal, de synthèse, de calcination ainsi que les techniques de caractérisation ont été décrites en détail. L'étude

photocatalytique réalisée sur le bleu de méthylène a permis d'évaluer l'efficacité des nanoparticules synthétisées dans la dégradation des polluants organiques sous irradiation UV-visible. Les résultats expérimentaux obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.



CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III .1 Introduction

Dans cette section, nous abordons la discussion des résultats obtenus lors de la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par une méthode respectueuse de l'environnement. Les conclusions de cette étude peuvent être interprétées sous différents angles. De plus, nous avons évalué l'efficacité de ces nanoparticules à travers des essais d'activité photocatalytique afin d'étudier leur capacité à dégrader les polluants organiques sous irradiation lumineuse et de déterminer leur potentiel pour les applications environnementales et le traitement des eaux.

III .2 Préparation de l'extrait

Après l'extraction et la filtration de la matière végétale de *Melia azedarach*, nous avons obtenu un extrait liquide limpide de couleur jaune brunâtre. Cette coloration est attribuée à la présence de divers métabolites secondaires, notamment les composés phénoliques et les flavonoïdes extraits de la plante. L'augmentation de la quantité de matière végétale utilisée favorise une concentration plus élevée de ces composés bioactifs dans l'extrait. Cet extrait a ensuite été utilisé comme agent réducteur et stabilisant lors de la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc.



Figure III.1 : Extrait de la plante *Melia Azedarach*.

III .3 Dégradation de bleu de méthylène

III .3.1 Courbe d'étalonnage

La solution aqueuse de bleu de méthylène (BM) a été préparée par dissolution du colorant sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Une solution mère de concentration connue a d'abord été préparée, puis une série de solutions de concentrations bien déterminées a été obtenue par dilutions successives. Ces différentes solutions ont ensuite été analysées par spectrophotométrie UV-Visible afin de mesurer leur absorbance.

La Figure III.3 présente la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène. Les résultats obtenus montrent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du colorant, ce qui permet de conclure que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans le domaine de concentrations étudié.

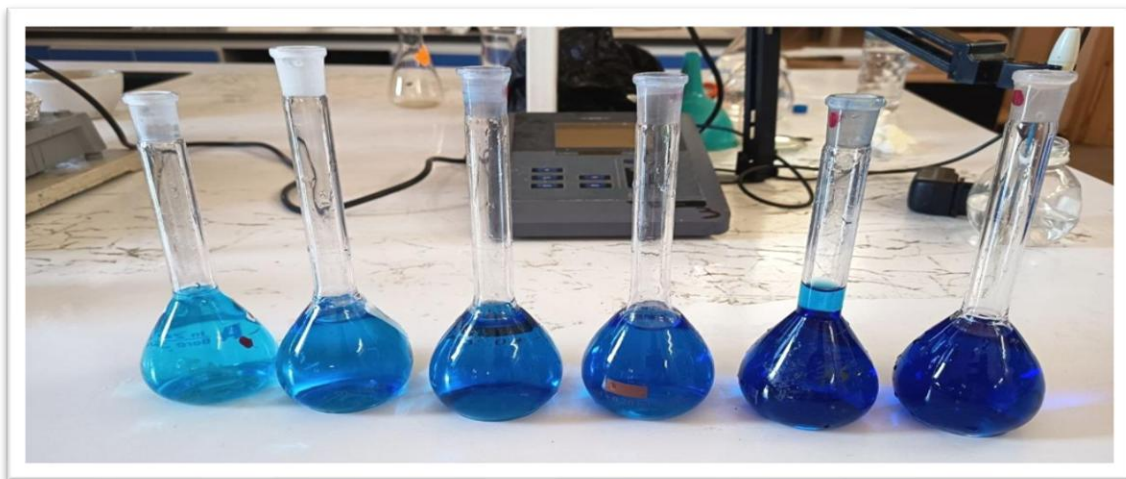


Figure III.2 : Solutions de bleu de méthylène préparé pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

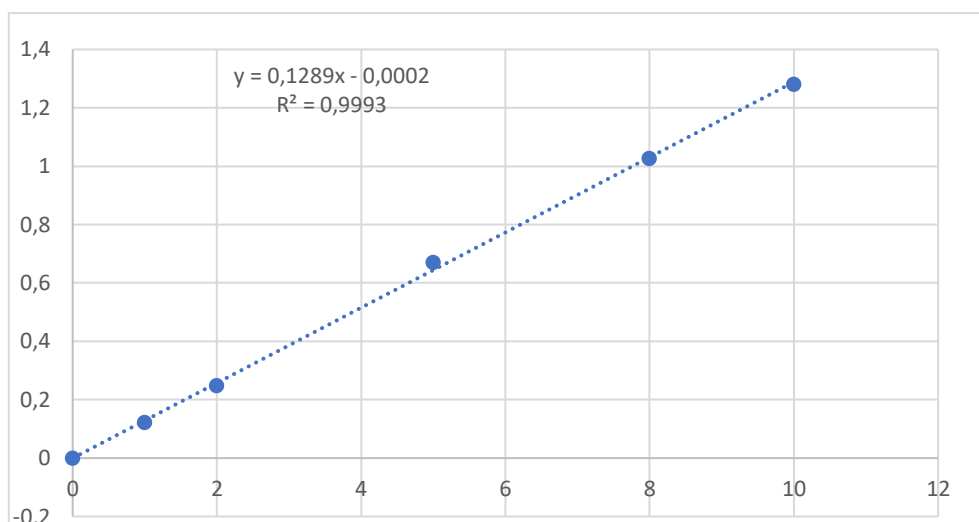


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène.

III .3.2 Spectre d'absorption UV-Visible de BM:

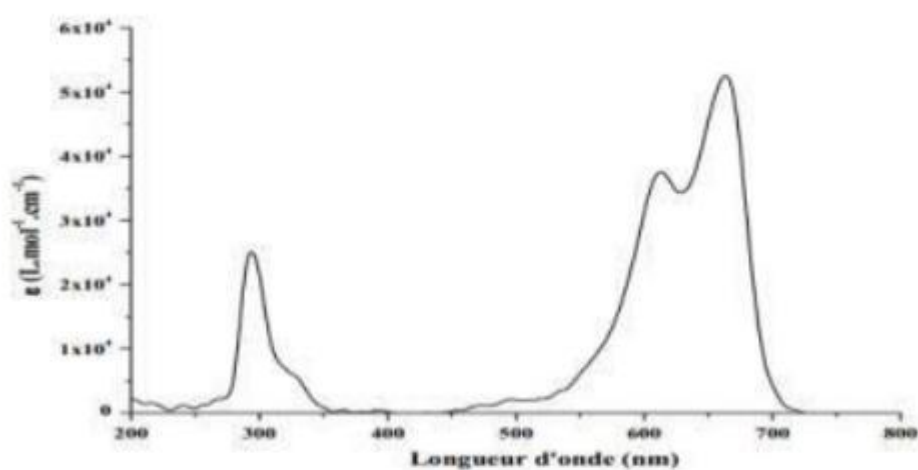


Figure III.4: Le spectre UV du colorant de bleu de méthylène à 664nm, longueur d'onde maximale.

III .4 Interprétation des résultats

III .4 .1 Effet du pH

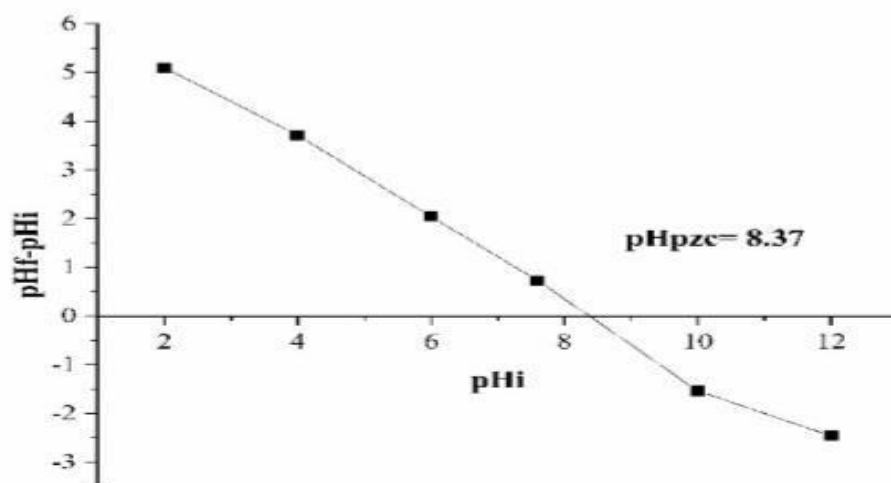


Figure III.5 : Courbe de détermination du point de charge nulle pH_{pzc} de matériau Bi-Cu ZnO.

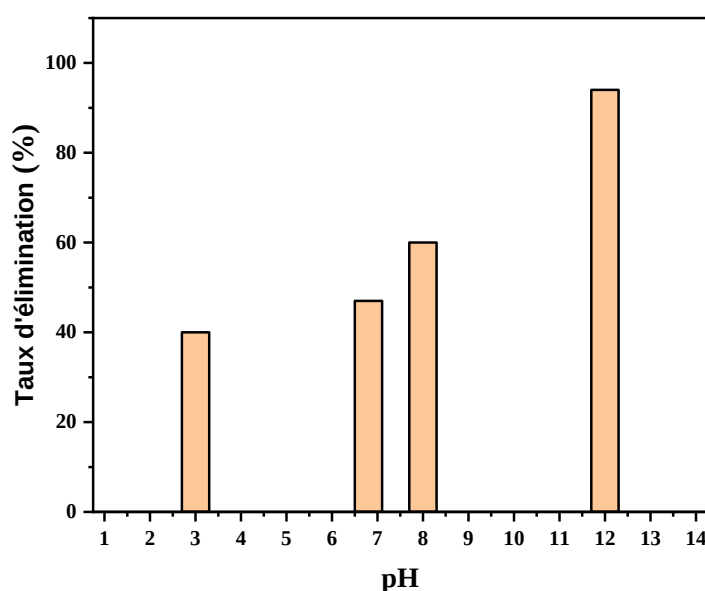


Figure III.6 : Diagramme en barres comparant l'efficacité d'élimination du polluant par le Bi-Cu-ZnO sous différents PH.

Le bleu de méthylène (MB) est un colorant cationique qui porte une charge positive en solution aqueuse, en raison de la charge positive délocalisée associée à l'atome de soufre de sa structure moléculaire. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'élimination du MB par le matériau Bi-Cu ZnO dépend fortement du pH de la solution. En effet, cette efficacité augmente progressivement lorsque le pH passe du domaine acide au domaine

basique, pour atteindre une valeur maximale d'environ 98 % à pH 12 (Figure III.6). Ce comportement est directement lié à la valeur du point de charge nulle (PZC) du matériau, déterminée à pH = 9.

À des valeurs de pH inférieures au PZC ($\text{pH} < 9$), la surface du Bi-Cu-ZnO est protonée, ce qui conduit à la formation de sites positivement chargés de type $\text{M}-\text{OH}_2^+$. Dans ces conditions, une répulsion électrostatique s'établit entre la surface du matériau et les molécules cationiques de MB, ce qui explique les faibles rendements d'élimination observés en milieu acide. De plus, la forte concentration en ions hydronium (H_3O^+) entre en compétition avec les molécules du colorant pour l'occupation des sites actifs, limitant davantage le processus d'adsorption [23].

Lorsque le pH augmente et se rapproche de la valeur du PZC (aux environs de pH 9), la charge nette de la surface devient pratiquement nulle. La légère augmentation de l'efficacité d'élimination observée dans cette zone suggère que des interactions non électrostatiques commencent à intervenir, notamment les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de surface et les hétéroatomes du colorant (N et S), ainsi que les forces de Van der Waals. Toutefois, la contribution globale de ces interactions reste limitée.

Au-delà du PZC ($\text{pH} > 9$), la surface du matériau subit une déprotonation progressive, générant un nombre croissant de sites négativement chargés de type $\text{M}-\text{O}^-$. Ces sites favorisent une forte attraction électrostatique envers les molécules cationiques de bleu de méthylène. L'augmentation continue de l'efficacité d'élimination entre pH 9 et 12 reflète ainsi l'accroissement de la densité de charge négative à la surface du matériau. À pH 12, la déprotonation est maximale et le rendement d'élimination atteint 98 %, indiquant une occupation quasi complète des sites actifs disponibles.

L'excellente performance observée à pH 12 peut être attribuée à la combinaison de plusieurs facteurs :

Une forte attraction électrostatique entre la surface négativement chargée du Bi-Cu ZnO et les molécules cationiques de MB ;

La possible formation de complexes de surface impliquant les liaisons métal-oxygène (Bi-O, Cu-O et Zn-O) ;

Une meilleure dispersion du matériau et une plus grande accessibilité des sites actifs en milieu alcalin, où les phénomènes d'aggrégation sont fortement réduits.

Il convient de souligner qu'à une valeur de pH aussi élevée (pH 12), la précipitation éventuelle du bleu de méthylène sous forme d'hydroxyde est négligeable, car le colorant demeure soluble et conserve sa nature cationique sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée. Afin de vérifier ce point, une expérience témoin réalisée en l'absence du matériau Bi-Cu ZnO au même pH a montré que moins de 2 % du colorant était éliminé par l'alcalinisation seule. Ce résultat confirme que l'élimination observée est principalement due aux interactions entre le colorant et la surface du matériau.

Ces résultats démontrent clairement que Bi-Cu ZnO constitue un adsorbant très prometteur pour l'élimination des colorants cationiques tels que le bleu de méthylène, en particulier dans les milieux fortement alcalins. La valeur du PZC (pH = 9) apparaît ainsi comme un paramètre essentiel pour comprendre le mécanisme d'adsorption et optimiser les conditions opératoires permettant d'atteindre les meilleures performances d'élimination.

III .4 .2 Evaluation de l'activité photocatalytique du catalyseur Bi-Cu ZnO sous différentes type de lumière

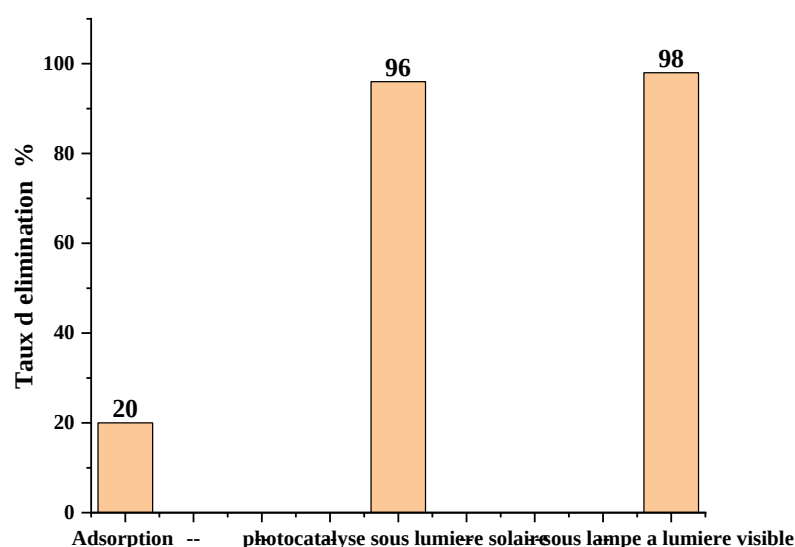


Figure III.7 : Diagramme en barres comparant l'efficacité d'élimination du polluant par le Bi-Cu ZnO sous différentes condition obscurité, lumière solaire et lumière visible.

L'activité photocatalytique du catalyseur Bi-Cu ZnO a été évaluée dans trois conditions différentes : adsorption dans l'obscurité, irradiation par la lumière solaire et irradiation par une lampe à lumière visible. Comme le montre la figure, le taux d'élimination obtenu dans l'obscurité n'a atteint que 20 %, indiquant que la capacité d'adsorption du Bi-Cu ZnO vis-à-vis du polluant est relativement faible. Ce résultat suggère que l'élimination du contaminant n'est pas principalement contrôlée par l'adsorption de surface, mais plutôt par un mécanisme photocatalytique activé en présence de lumière [24].

Sous irradiation solaire, l'efficacité de dégradation a augmenté de manière significative pour atteindre 96 %, démontrant la forte activité photocatalytique du catalyseur Bi-Cu ZnO synthétisé. Cette amélioration remarquable de l'élimination des polluants peut être attribuée à la génération de paires électron-trou (e^-/h^+) suite à l'excitation du ZnO par la lumière. Ces porteurs de charge favorisent la formation d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$), responsables de l'oxydation et de la dégradation des polluants organiques.

Une efficacité légèrement plus élevée, de l'ordre de 98 %, a été obtenue sous irradiation par une lampe à lumière visible. Ce résultat confirme l'excellente réponse du Bi-Cu ZnO dans le domaine du visible et indique que l'incorporation du biochar (BC) peut améliorer l'absorption de la lumière et inhiber la recombinaison des paires électron-trou photogénérés. De plus, le biochar peut faciliter le transfert des électrons et fournir des sites actifs supplémentaires, ce qui améliore davantage le processus photo catalytique.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que le Bi-Cu ZnO est un photocatalyseur efficace sous lumière visible et présente d'excellentes performances de dégradation. La comparaison entre les essais d'adsorption dans l'obscurité et les expériences sous illumination confirme clairement que la photocatalyse constitue le mécanisme dominant responsable de l'élimination des polluants.

III .4 .3 Effet de concentration

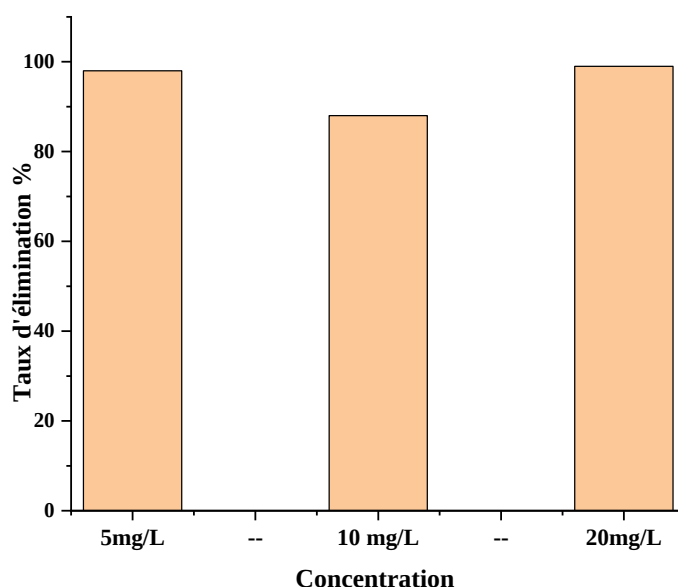


Figure III.8 : Diagramme en barres illustrant la variation du taux de dégradation en fonction de la concentration initiale du polluant (Bi-Cu-ZnO).

L'effet de la concentration initiale du polluant sur les performances photocatalytiques du Bi-Bi-Cu ZnO a été étudié à des concentrations de 5, 10 et 20 mg/L. Comme illustré dans la (figure III.8) le catalyseur a présenté des efficacités de dégradation élevées pour toutes les concentrations testées, confirmant ainsi l'excellente activité photocatalytique du Bi-Cu ZnO.

Le rendement d'élimination le plus élevé, d'environ 98 %, a été obtenu à la concentration initiale de 5 mg/L. Ce résultat peut s'expliquer par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface du catalyseur par rapport au nombre de molécules de polluant présentes dans la solution. Dans ces conditions, la pénétration de la lumière reste efficace et les espèces réactives générées peuvent facilement interagir avec les molécules de contaminant, entraînant ainsi une dégradation rapide.

Lorsque la concentration a augmenté à 10 mg/L, l'efficacité d'élimination a légèrement diminué pour atteindre environ 87 %. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation du nombre de molécules de polluant qui entrent en compétition pour les mêmes sites actifs et les radicaux réactifs. De plus, une concentration plus élevée de polluant peut réduire la transmission de la lumière dans la solution, limitant ainsi l'absorption des photons par le photocatalyseur et diminuant la formation des espèces réactives de l'oxygène.

À 20 mg/L, l'efficacité de dégradation a de nouveau augmenté pour atteindre près de 98 %, indiquant que le Bi-Cu ZnO a conservé une forte capacité photocatalytique même à des concentrations relativement élevées. Ce comportement suggère que le catalyseur possède une densité élevée de sites actifs et une bonne stabilité dans les conditions expérimentales appliquées. L'amélioration des performances à cette concentration peut également être liée à une meilleure interaction entre les molécules de polluant et la surface du catalyseur.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que le Bi-Cu ZnO présente une excellente efficacité photocatalytique sur une large gamme de concentrations, ce qui met en évidence son potentiel pour le traitement des eaux usées et la dépollution environnementale sous irradiation de lumière visible.

III .4 .4 Effet de scavangers

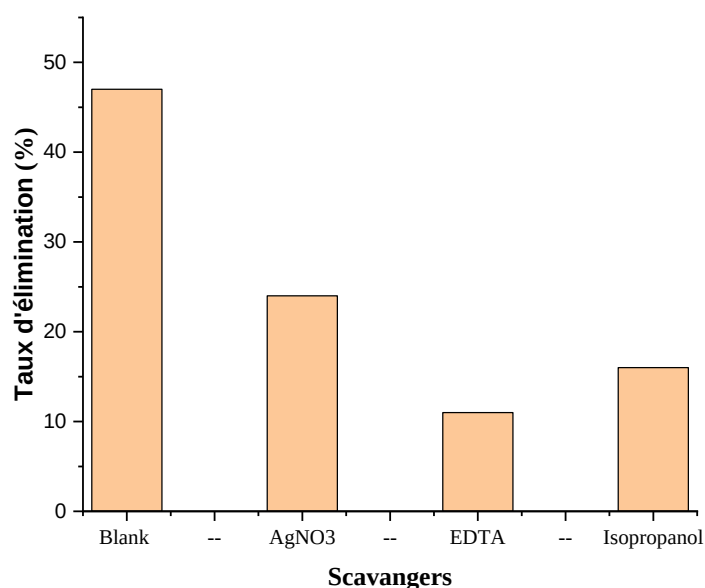


Figure III.9 : Diagramme en barres illustrant l'effet des piègeurs de radicaux (AgNO_3 , EDTA, IPA) sur l'efficacité de dégradation photo catalytique.

Études de piégeage des radicaux (Radical Scavenging Studies)

Afin d'identifier les principales espèces réactives de l'oxygène (ROS) responsables du processus de dégradation, des expériences de piégeage ont été réalisées en utilisant différents capteurs de radicaux, notamment le nitrate d'argent (AgNO_3), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et l'isopropanol (IPA). Les taux d'élimination correspondants sont présentés sur la (figure III .9) [25].

1. Performance du système sans additifs (Blank)

En l'absence de tout agent piègeur de radicaux (Blank), le système a présenté la plus forte efficacité de dégradation, avec un taux d'élimination d'environ 47 %. Cette valeur constitue la référence pour évaluer l'effet inhibiteur des espèces actives piégées.

2. Rôle des trous (h^+)

L'ajout d'EDTA, un piègeur bien connu des trous photogénérés (h^+), a entraîné une forte diminution de l'activité catalytique. Le taux d'élimination est ainsi passé de 47 % à environ 7 %. Cette inhibition marquée indique que les trous (h^+) jouent un rôle dominant et direct dans la réaction de dégradation.

3. Rôle des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$)

L'introduction d'isopropanol, utilisé pour piéger les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), a également provoqué une baisse significative du taux d'élimination, qui est descendu à environ 11 %. Cela montre que les radicaux $\bullet OH$ constituent des espèces actives secondaires importantes contribuant fortement au processus de décomposition.

4. Rôle des électrons (e^-)

L'ajout de nitrate d'argent ($Ag NO_3$) comme capteur d'électrons (e^-) a aussi inhibé la réaction, réduisant le taux d'élimination à environ 22 %. Cette inhibition suggère que les électrons photogénérés participent au mécanisme, probablement via la réduction de l'oxygène dissous pour générer des espèces réactives secondaires (comme les radicaux superoxydes), ou que la limitation de la recombinaison électron-trou est essentielle au maintien de l'activité catalytique.

Résumé du mécanisme

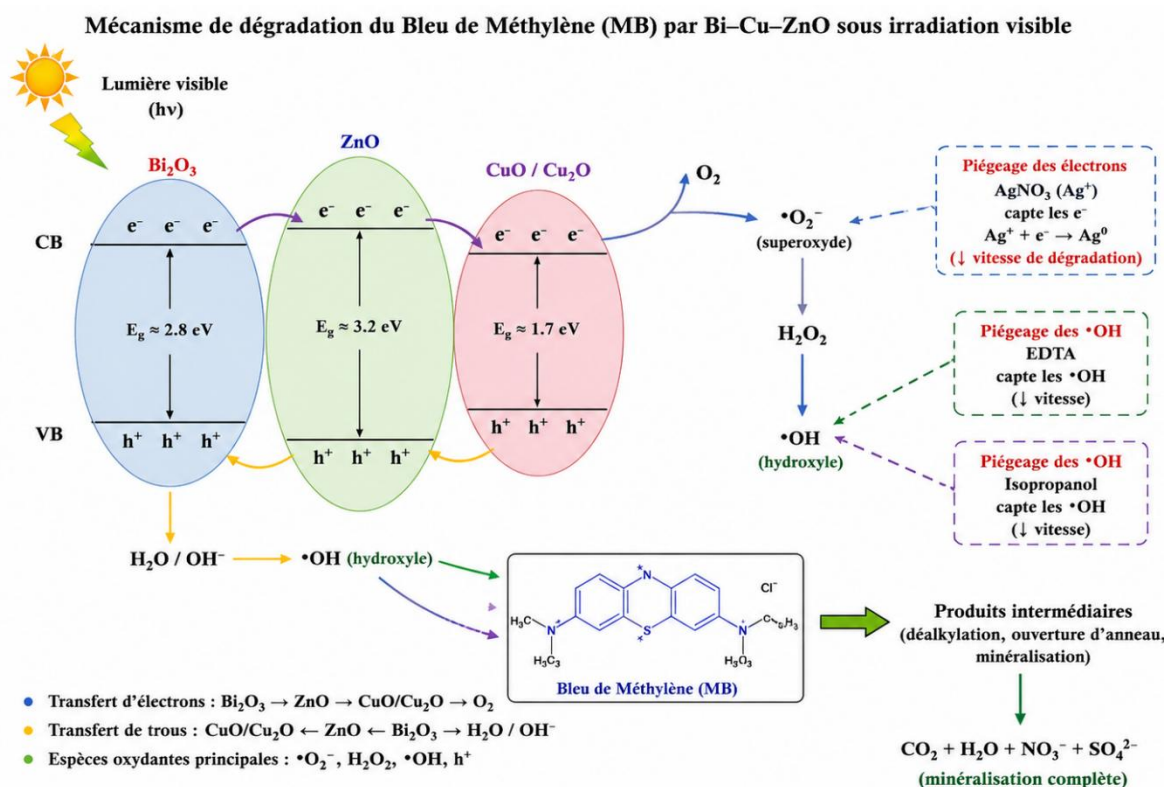
L'ordre d'effet inhibiteur des piègeurs est le suivant :



Ces résultats confirment que, bien que les électrons (e^-), les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et les trous photogénérés (h^+) participent tous au mécanisme de dégradation, les trous (h^+) et les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) sont les espèces actives dominantes responsables du processus de dégradation catalytique.

Étude des espèces réactives impliquées dans la photodégradation du Bleu de Méthylène par le photocatalyseur Bi-Cu-ZnO

Afin d'identifier les espèces actives responsables de la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène (BM), des expériences de piégeage ont été réalisées en présence de différents agents capteurs (scavenger), notamment l' AgNO_3 , l'EDTA et l'isopropanol. Les résultats obtenus sont présentés dans la (Figure III.10).

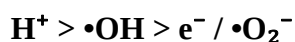


suggèrent que les trous participent directement à la dégradation du colorant ou à la formation d'espèces radicalaires fortement oxydantes [25].

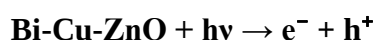
En présence d'isopropanol, utilisé comme piègeur des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), le taux de dégradation diminue à environ 16 %. Cette réduction importante met en évidence la contribution significative des radicaux hydroxyles dans le processus photocatalytique. Ces radicaux sont probablement générés par l'oxydation des molécules d'eau ou des ions hydroxydes adsorbés à la surface du photocatalyseur sous l'action des trous photogénérés.

Par ailleurs, l'ajout d' AgNO_3 , connu pour capter les électrons photogénérés (e^-), entraîne une diminution plus modérée du rendement photocatalytique jusqu'à environ 24 %. Cette observation montre que les électrons participent également à la dégradation du colorant en réduisant l'oxygène dissous pour former des radicaux superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$), lesquels peuvent ensuite générer d'autres espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles.

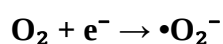
D'après ces résultats, l'ordre d'importance des espèces réactives impliquées dans la photodégradation du Bleu de Méthylène peut être établi comme suit :



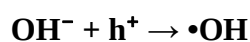
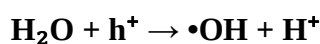
Ces observations permettent de proposer le mécanisme photocatalytique suivant. Sous irradiation lumineuse, le matériau Bi-Cu-ZnO absorbe l'énergie lumineuse et génère des paires électron-trou :



Les électrons excités migrent vers la bande de conduction où ils réagissent avec l'oxygène adsorbé pour produire des radicaux superoxydes :



Les trous photogénérés présents dans la bande de valence réagissent avec l'eau ou les ions hydroxydes adsorbés afin de produire des radicaux hydroxyles :



Les espèces oxydantes générées (h^+ , $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{O}_2^-$) attaquent ensuite les molécules de Bleu de Méthylène adsorbées à la surface du photocatalyseur, conduisant à leur dégradation

progressive en composés intermédiaires puis à leur minéralisation finale en dioxyde de carbone et eau :



Ainsi, les expériences de piégeage démontrent clairement que les trous photogénérés jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme de dégradation du Bleu de Méthylène par le photocatalyseur Bi-Cu-ZnO, tandis que les radicaux hydroxyles et les espèces dérivées de l'oxygène contribuent également au processus de minéralisation du colorant. Cette synergie entre les différentes espèces réactives est à l'origine de l'efficacité photocatalytique observée pour le matériau étudié.

III.5 Etude cinétique de la photodégradation du bleu méthylène

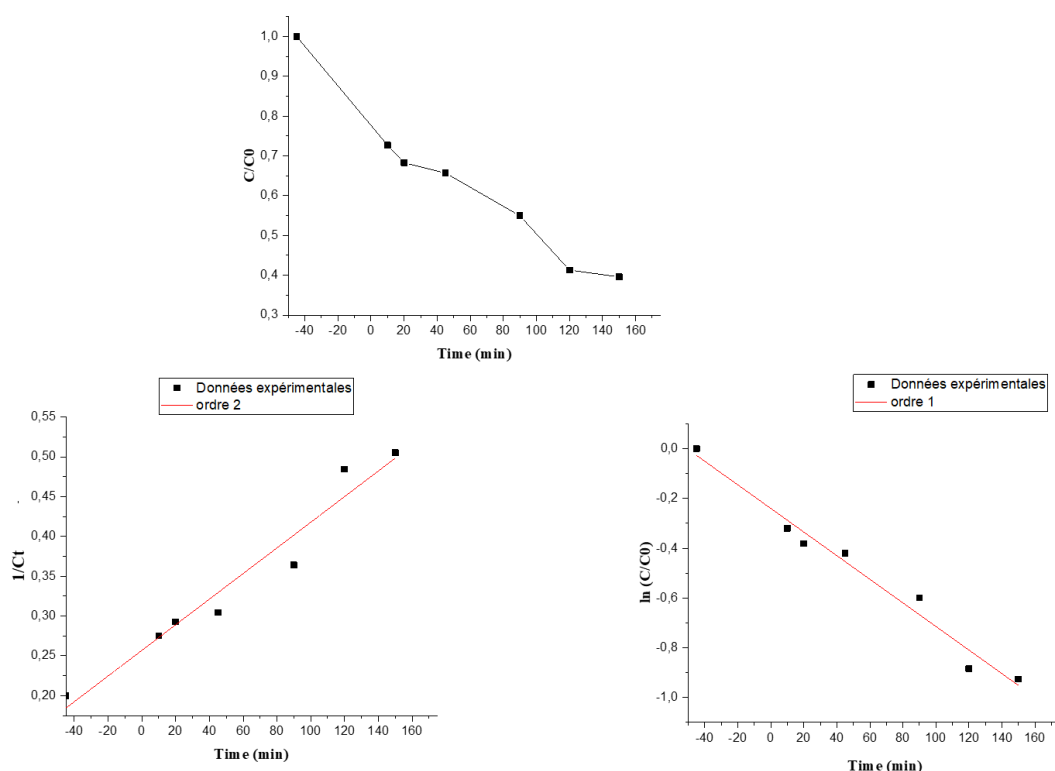


Figure III.11 : Cinétique de photodégradation du bleu de méthylène par Bi-Cu-ZnO.

Afin de déterminer l'ordre cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène (MB, 5 mg/L), les modèles de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre ont été étudiés [26].

Le modèle de premier ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

Avec C_0 représente la concentration initiale, C la concentration à l'instant t , et k la constante de vitesse apparente.

Le modèle de deuxième ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$1/C - 1/C_0 = kt$$

Les résultats obtenus à partir des courbes expérimentales (Figure III.10) montrent que le modèle de premier ordre présente une meilleure linéarité par rapport au modèle de deuxième ordre. Cela indique que la photodégradation du bleu de méthylène suit principalement une cinétique de premier ordre.

Les paramètres cinétiques obtenus sont présentés dans le Tableau(III.1) Le modèle de premier ordre présente une constante cinétique apparente de $0,0047 \text{ min}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation de 0,97, tandis que le modèle de deuxième ordre donne une constante de $0,0016 \text{ min}^{-1}$ et un coefficient de corrélation de 0,94. La valeur plus élevée de R^2 pour le modèle de premier ordre indique un meilleur ajustement aux données expérimentales, confirmant que la photodégradation du bleu de méthylène suit principalement une cinétique de premier ordre

Tableau III.1 : Paramètres de l'étude cinétique($C=5 \text{ mg/l}$; $m=0.05\text{g}$; $V=100\text{ml}$)

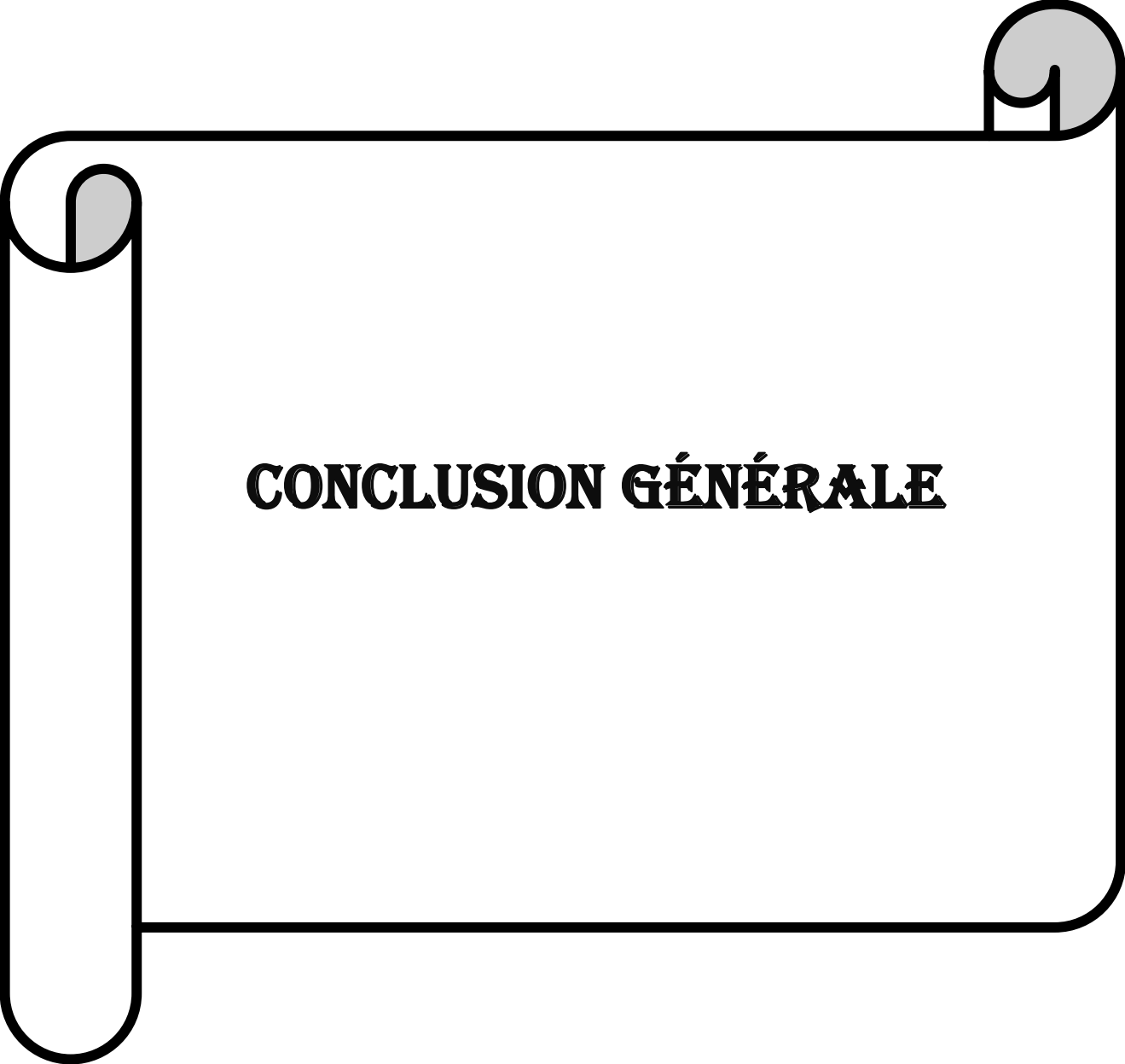
	Constante K (min^{-1})	R^2
Ordre 1	0,0047	0,97
Ordre 2	0,0016	0,94

III.6 Conclusion

Les résultats obtenus confirment avec succès le photocatalyseur Bi-Cu-ZnO par une approche de biosynthèse utilisant l'extrait de *Melia azedarach*. Les essais de dégradation du bleu de méthylène ont montré que les performances du matériau dépendent fortement des paramètres opératoires étudiés. L'efficacité maximale a été obtenue en milieu alcalin (pH = 12), ce qui confirme l'influence déterminante de la charge de surface du matériau sur le processus d'élimination.

L'évaluation de l'activité photocatalytique a révélé une excellente capacité de dégradation sous irradiation lumineuse, particulièrement sous lumière visible, avec des rendements atteignant jusqu'à 98 %. Les études de piégeage des espèces réactives ont montré que les trous photogénérés (h^+) constituent les principales espèces actives impliquées dans le mécanisme de photodégradation, suivis des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et des électrons photogénérés.

L'étude cinétique a démontré que la photodégradation du bleu de méthylène suit un modèle de pseudo-premier ordre, avec un coefficient de corrélation plus élevé que celui obtenu pour le modèle de pseudo-second ordre. Dans l'ensemble, les résultats obtenus mettent en évidence le potentiel du Bi-Cu-ZnO biosynthétisé comme photocatalyseur efficace et écologique pour l'élimination des polluants organiques dans les eaux contaminées.



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans le cadre de la recherche de solutions efficaces et durables pour le traitement des eaux contaminées par les polluants organiques, une étude a été consacrée à la synthèse verte et à l'évaluation photocatalytique d'un matériau Bi-Cu-ZnO élaboré à partir de l'extrait des feuilles de *Melia azedarach*. Cette approche s'inscrit dans les principes de la chimie verte, visant à réduire l'utilisation de substances chimiques nocives tout en développant des matériaux respectueux de l'environnement.

Les résultats obtenus ont montré que l'extrait végétal de *Melia azedarach* joue un rôle important dans le processus de biosynthèse en tant qu'agent réducteur et stabilisant des nanoparticules formées. Le matériau préparé a ensuite été appliqué à la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, utilisé comme polluant organique modèle pour évaluer son efficacité dans le traitement des eaux contaminées.

L'étude des différents paramètres expérimentaux a révélé que les performances photocatalytiques du matériau sont fortement influencées par les conditions opératoires. L'effet du pH a montré qu'une élimination plus efficace du polluant est obtenue en milieu alcalin, avec un rendement maximal d'environ 98 % atteint à pH 12. Cette amélioration est principalement attribuée à la modification de la charge de surface du photocatalyseur ainsi qu'à l'augmentation des interactions électrostatiques entre le matériau et les molécules du colorant.

Les essais réalisés sous différentes sources lumineuses ont permis de démontrer qu'une excellente activité photocatalytique est obtenue sous irradiation visible, avec des rendements de dégradation atteignant jusqu'à 98 %. Cette efficacité élevée est attribuée au dopage par le bismuth et le cuivre, grâce auquel l'absorption de la lumière est améliorée et la recombinaison des paires électron-trou générées lors de l'irradiation est réduite.

Par ailleurs, les expériences de piégeage des espèces réactives ont permis d'identifier les principaux acteurs du mécanisme photocatalytique. Il a été montré que les trous photogénérés (h^+) constituent les espèces actives dominantes dans le processus de dégradation du bleu de méthylène, suivis des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et des électrons photogénérés. L'oxydation progressive du polluant jusqu'à sa minéralisation en composés simples et non toxiques est ainsi assurée par ces espèces réactives.

L'étude cinétique a également révélé que la photodégradation du bleu de méthylène suit un modèle de pseudo-premier ordre, un coefficient de corrélation plus élevé ayant été obtenu pour ce modèle que pour celui de pseudo-second ordre. Il a ainsi été confirmé que la

Conclusion générale

réaction photocatalytique est principalement gouvernée par une cinétique de premier ordre dans les conditions expérimentales étudiées. En conclusion, il a été démontré que le photocatalyseur Bi-Cu-ZnO biosynthétisé à partir de l'extrait de *Melia azedarach* présente une excellente efficacité pour la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux. Le potentiel de la biosynthèse verte en tant que méthode écologique de préparation de matériaux photocatalytiques performants destinés aux applications environnementales, notamment dans le traitement et la dépollution des eaux, a ainsi été mis en évidence.

Perspectives

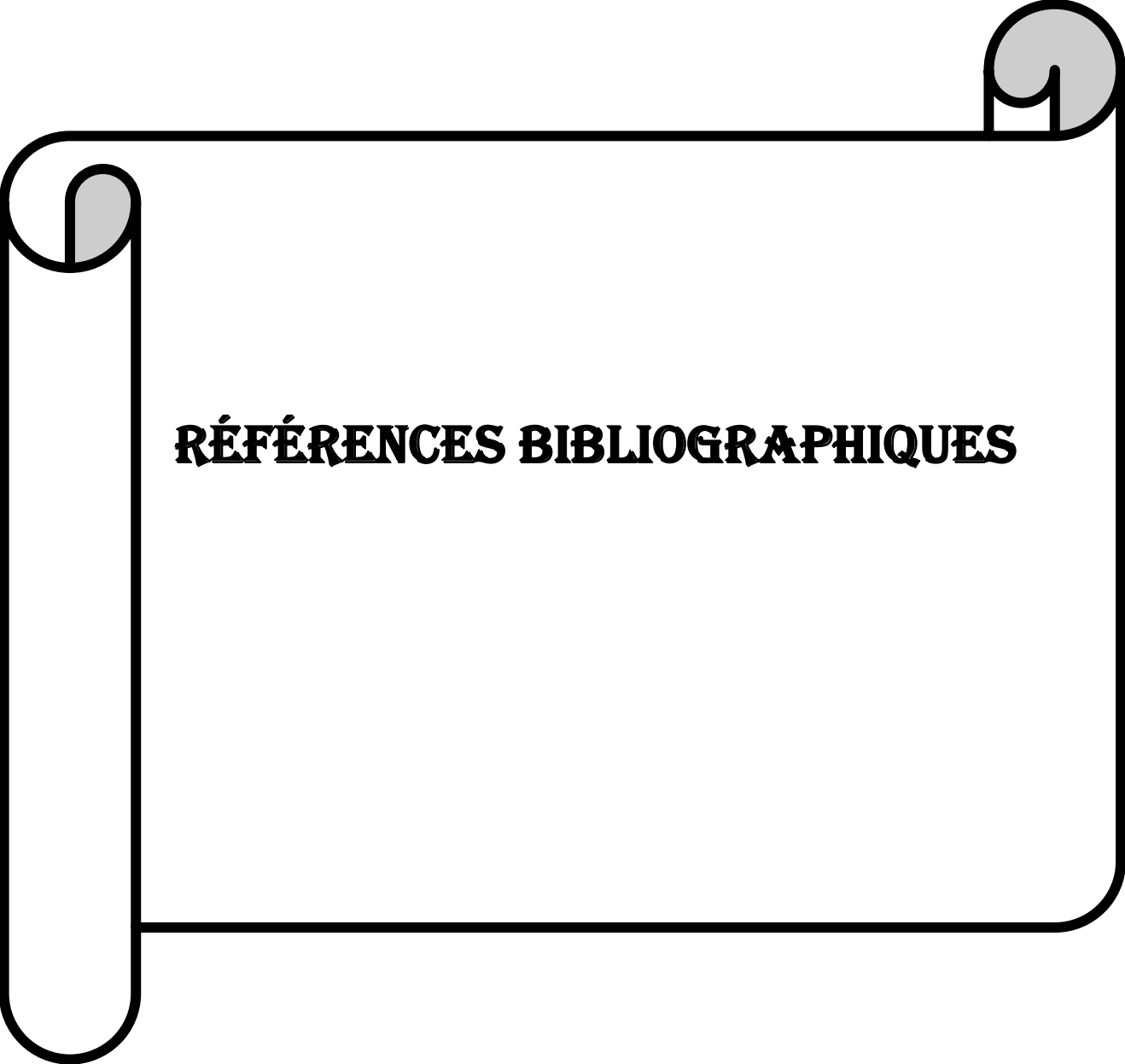
Les résultats obtenus dans cette étude ouvrent plusieurs perspectives de recherche et de développement pour améliorer davantage les performances et les applications du photocatalyseur Bi-Cu-ZnO biosynthétisé à partir de l'extrait de *Melia azedarach*.

- Étendre l'application du matériau à la dégradation d'autres polluants organiques plus complexes tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens et les colorants industriels présents dans les eaux usées réelles.
- Évaluer l'efficacité du photocatalyseur dans le traitement d'effluents industriels réels afin de confirmer ses performances dans des conditions plus proches des applications pratiques.
- Étudier la stabilité, la réutilisabilité et la durée de vie du matériau après plusieurs cycles de photocatalyse, afin d'évaluer sa viabilité économique et industrielle à long terme.
- Optimiser davantage les conditions de biosynthèse (concentration de l'extrait végétal, rapport des précurseurs métalliques, température et temps de synthèse) afin d'améliorer les propriétés structurales et photocatalytiques du matériau.
- Développer des photocatalyseurs composites ou hybrides à base de Bi-Cu-ZnO associés à d'autres semi-conducteurs ou matériaux carbonés (graphène, biochar, nanotubes de carbone) pour renforcer la séparation des charges et améliorer l'activité sous lumière visible.
- Réaliser des études approfondies de minéralisation et de toxicité des sous-produits générés lors de la dégradation photocatalytique afin de garantir l'absence d'effets nocifs sur l'environnement.

Conclusion générale

- Étudier le passage à l'échelle pilote et la conception de réacteurs photocatalytiques fonctionnant sous irradiation solaire naturelle, dans le but de développer des procédés de traitement des eaux économiquement viables et écologiquement durables.
- Explorer l'utilisation d'autres extraits végétaux locaux riches en composés bioactifs pour la biosynthèse de photocatalyseurs verts présentant des propriétés spécifiques adaptées à différents types de pollution.

En perspective générale, cette étude constitue une base prometteuse pour le développement de matériaux photocatalytiques biosynthétisés à faible coût, respectueux de l'environnement et adaptés aux futures technologies de dépollution des eaux utilisant l'énergie solaire comme source d'activation.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

Références bibliographiques

- [1] Madi, K. (2025). 'Synthesis of new hybrid materials incorporated into semiconductors for photocatalytic application in urban and industrial wastewater treatment' (Doctoral dissertation, Université Ferhat Aabbas Sétif 1) .
- [2]Boutra, B. (2019). 'Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux' (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene).
- [3]Obeizi, Z. (2022). 'Évaluation microbiologique et toxicologique des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées par synthèse verte' (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar Annaba) .
- [4]Benhaoua, B. (2020). 'Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L.' (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [5]Feghoul, F. Z. (2022). 'Valorisation d'un matériau argileux comme support de photocatalyseur dans l'élimination de polluant organique' (Master dissertation, Université de Mostaganem) .
- [6]Mahboub, S. (2023). 'Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes' (Doctoral dissertation, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [7]Khiari, M. (2022). 'Nanocomposites en couches minces à base de ZnO chargé en nanoparticules d'argent: Application à la photocatalyse' (Doctoral dissertation, Reims).
- [8]Bozetine, H. (2017). Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [9]Rosset, A. (2017). Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire (Doctoral dissertation, Université de Perpignan)
- [10]BELALIA, S. (2022). Synthèse d'un nanomatériau et son application dans le traitement d'un polluant organique en phase liquide (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).

Références bibliographiques :

- [11]Lazoul, L. (2017). Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de ZnO (Application en photocatalyse) (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [12]Emmanuel, S. S., Esan, A. O., Afigo, F. S. O., Adesibikan, A. A., & Idris, M. O. (2024). A review on eco-sustainable photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants using biosynthesized nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 71(11), 1332-1357.
- [13]Aa, O., Zh, J., Bh, G., & Ai, A. (2023). Green synthesis of nano-semiconductor photocatalysts and their effectivity for photo-oxidation of organic pollutants in wastewater: a review study nanomedicine & nanotechnology open access. *Nanomedicine Nanotechnol. Open Access.*, 8 .
- [14]Mokhtar, M. A. M., Ali, R. R., Lei, Z., & Tarmizi, Z. I. A. (2024). Banana peels based zinc oxide doped silver nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of paracetamol. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 516, p. 03003). EDP Sciences.
- [15]Solmaz, A., Turna, T., & Baran, A. (2024). Removal of paracetamol from aqueous solution with zinc oxide nanoparticles obtained by green synthesis from purple basil (*Ocimum basilicum* L.) waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(9), 10771-10789.
- [16]Saad Algarni, T., Abduh, N. A., Al Kahtani, A., & Aouissi, A. (2022). Photocatalytic degradation of some dyes under solar light irradiation using ZnO nanoparticles synthesized from *Rosmarinus officinalis* extract. *Green chemistry letters and reviews*, 15(2), 460-473.
- [17]Desseigne, M. (2021). Matériaux hybrides AU/WO₃ nanostructurés pour la dégradation de polluants organiques par photocatalyse solaire.: Influence de la morphologie de l'oxyde et étude des mécanismes de dégradation (Doctoral dissertation, Université de Toulon).
- [18]Ahmad, I., Aslam, M., Jabeen, U., Zafar, M. N., Malghani, M. N. K., Alwadai, N., ... & Ullah, Z. (2022). ZnO and Ni-doped ZnO photocatalysts: Synthesis, characterization and improved visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue. *Inorganica Chimica Acta*, 543, 121167.
- [19] Karam, S. T., & Abdulrahman, A. F. (2022). Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by using thyme plant leaf extract. *Photonics*, 9(8), 594. <https://doi.org/10.3390/photonics9080594>.

Références bibliographiques :

- [20] Sharma, D., & Paul, Y. (2013). Preliminary and pharmacological profile of *Melia azedarach* L.: An overview. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 3(12), 133-138.
- [21] Faten, C., & BOUGUERRA, A. (2019). Etudes photochimique et activités biologiques des extraits des feuilles et grains de *M. azedarach* (Doctoral dissertation, Abdelhafid boussouf university Centre mila).
- [22] Wang, Z., Wang, S., Ma, T., Liang, Y., Huo, Z., & Yang, F. (2023). Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their applications in enhancing plant stress resistance: A review. *Agronomy*, 13(12), 3060. <https://doi.org/10.3390/agronomy13123060>.
- [23] Karam, S. T., & Abdulrahman, A. F. (2022). Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by using thyme plant leaf extract. *Photonics*, 9(8), 594. <https://doi.org/10.3390/photonics9080594>.
- [24] Al Jabri, H., Salem, M. H., Riaz, M., Husain, I., Usman, K., & Alsafran, M. (2022). Zinc oxide nanoparticles and their biosynthesis: Overview. *Life*, 12(4), 594. <https://doi.org/10.3390/life12040594>.
- [25] Abramovic, B., Despotovic, V., Sojic, D., & Fincur, N. (2015). Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: hydroxyl radical, electron and hole scavenger. Reaction kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, 115. 67-79.
- [26] Khan, M., et al. (2024). Thermodynamic and kinetic insights into azo dyes photocatalytic degradation on biogenically synthesized ZnO nanoparticles and their antibacterial potential. *Heliyon*, 10(23), e40679. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40679>.

Références bibliographiques :
