

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 - SKIKDA
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :



THÈSE DE DOCTORAT LMD

Présentée pour obtenir le grade de :

Docteur

en Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Par : **SOLTANI Soufiane**

Thème

Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et leurs applications pour l'élimination des colorants des eaux usées

Soutenue le 26 Juin 2025, devant le jury composé de :

AZZAZA Sonia	Pr	Université 20 Août 1955 - Skikda	Présidente
GACEM Amel	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda	Rapporteuse
HADJOUDDJA Bouzid	Pr	Université Badji Mokhtar - Annaba	Examinateur
KAMLI Kenza	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice
BOULKHESSAIM Salim	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda	Examinateur
DAIRA Radouane	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda	Examinateur
HADEF Zakaria	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda	Invité

Année académique
2024 / 2025

Dédicace

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont les plus chers.

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur appui m'ont donné des forces incommensurables. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

À mon cher frère et À mes chères sœurs qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.

À tous mes amis, qui m'ont toujours encouragé pour rendre ce travail, et à qui je souhaite le plus de succès.

À la mémoire de mon oncle, que Dieu lui fasse miséricorde et l'accueille dans son vaste paradis.

*Merci à **tous !** d'être toujours là pour moi.*

Remerciements

En premier lieu, je remercie *Dieu* le Tout-Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser et accomplir ce travail.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche sur la physico-chimie des surfaces et des interfaces (LRPCSI), Université 20 Août 1955, Skikda, laboratoire de chimie appliquée, Université Mohamed Khider, Biskra, et laboratoire des matériaux organiques et de l'hétéronomie, Université Cheikh Larbi Tebessi, Tebessa, ainsi que dans les plateaux techniques d'analyse physico-chimique (Alger, Batna, Biskra).

Je témoigne pour exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance très sincère à ma directrice de thèse, Mme *Amel GACEM*, Maître de conférences classe A à l'Université 20 Août 1955, Skikda, pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes que j'ai eues avec elle durant cette thèse. Je la remercie pour son aide précieuse dans la rédaction et l'interprétation des articles. Je la remercie sincèrement pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements ainsi que pour son aide dans la rédaction de cette thèse. Merci pour tout.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mme *Sonia AZZAZA*, Professeur à l'Université 20 Août 1955, Skikda, d'avoir accepté de présider le jury et d'évaluer ce travail de thèse.

Que mes remerciements les plus sincères soient adressés à M. *Bouziad HADJOUJJA*, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, qui nous a fait l'honneur de faire partie de notre jury de thèse.

Je remercie vivement à Mme *Kenza KAMLI*, Maître de conférences classe A à l'Université 20 Août 1955, Skikda, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à M. **Salim BOULKHESSAIM**, Maître de conférences classe A à l'Université 20 Août 1955, Skikda, d'avoir aussi accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur.

Des remerciements iront à M. **Radouane DAIRA**, Maître de conférences classe A à l'Université 20 Août 1955, Skikda, d'avoir accepté d'être parmi les jurys de cette thèse. L'intérêt qu'il m'a porté durant mon parcours doctoral me fut des plus précieux.

J'adresse par ailleurs mes sincères remerciements à M. **Zakaria HADEF**, Maître de conférences classe A à l'Université 20 Août 1955, Skikda, d'avoir accepté de siéger dans ce jury comme membre invité.

Je terminerai en adressant mes remerciements les plus chaleureux à toutes personnes (amis, collègues) qui nous ont aidés de près ou de loin pour réaliser cette thèse et qui, à un moment ou à un autre, se sont intéressées à nos recherches.

Résumé

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) présentent des applications potentielles diversifiées dans le domaine de l'élimination des colorants des eaux usées, en raison de leurs propriétés photocatalytiques, de leur disponibilité économique et de leur faible toxicité. Leur utilisation dans le traitement des effluents colorés repose sur leur capacité à provoquer une dégradation efficace des agents polluants. Lorsque ces nanoparticules sont exposées à la lumière, elles génèrent des espèces réactives de l'oxygène (ERO), notamment des radicaux hydroxyles, qui sont capables de décomposer les molécules de colorants organiques complexes en composés moins nocifs, favorisant ainsi leur élimination des systèmes aqueux. Les ZnO NPs sont souvent synthétisées par diverses méthodes en raison de leur importance dans des applications variées, notamment dans le traitement des eaux usées. Les études de cas présentées dans ce travail de recherche constituent une approche essentielle pour évaluer l'efficacité de ZnO NPs dans l'élimination des colorants des eaux usées. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage à émission de champ avec spectroscopie dispersive en énergie (FESEM-EDS), la spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible (DRS UV-Vis) et la spectroscopie micro-Raman ont été utilisées pour étudier les bio-nanoparticules. La première étude de cas se focalise sur la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) à partir d'extrait de pelure de *Ciboule*. Les ZnO NPs étaient en même temps sphériques et en forme de bâtonnets, la taille des particules sphériques étant de 40 à 100 nm et celle des particules en forme de bâtonnets supérieure à 200 nm, comme l'ont confirmé des techniques microscopiques. Les bandes caractéristiques des ZnO NPs à 400-800 cm^{-1} ont été révélées par spectroscopie infrarouge, qui a également révélé des bandes de groupes carbonyle et hydroxyle. De plus, les ZnO NPs synthétisés ont été utilisés pour évaluer leur potentiel comme micronutriment pour la plante et nanoadsorbant pour éliminer les antibiotiques (ampicilline) et du colorant bleu de méthylène (BM) des eaux usées simulées. La seconde étude de cas examine la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO NPs et de nanocomposites d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre ZnO||CuO NC avec un rapport de 0.65/0.35, par une méthode économique et respectueuse de l'environnement utilisant les tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*. La spectroscopie de fluorescence inverse UV-Vis DRS a montré que l'énergie de la bande interdite diminuait de 3.29 eV pour ZnO NPs à 3.03 eV pour ZnO||CuO NC. Les images FESEM ont révélé une morphologie sphérique pour le ZnO NPs (49 nm) et une combinaison de formes sphériques et hexagonales pour le ZnO||CuO NC (61 nm). Dans un milieu ouvert et en conditions naturelles, les performances photocatalytiques du ZnO||CuO NC ont démontré une efficacité supérieure pour éliminer la rhodamine b (Rh-b) et le cristal violet (CV) sous l'irradiation solaire que le ZnO NPs. Sur 120 min, l'efficacité est passée de 74.66 à 95.58 % pour le Rh-b et de 97.39 à 99.35 % pour le CV, surpassant ainsi les ZnO NPs intactes. L'analyse cinétique a révélé que les nanoparticules de ZnO présentaient une cinétique de pseudo-premier ordre, tandis que les nanoparticules de ZnO||CuO NC suivaient une cinétique de pseudo-second ordre.

Mots Clés : Synthèse Verte, ZnO NPs, Eaux Usées, Photocatalyse, Colorants.

Abstract

Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) have diverse potential applications in the field of dye removal from wastewater due to their photocatalytic properties, low cost, and low toxicity. Their use in the treatment of colored effluents relies on their ability to effectively degrade pollutants. When these nanoparticles are exposed to light, they generate reactive oxygen species (ROS), particularly hydroxyl radicals, which are capable of decomposing complex organic dye molecules into less harmful compounds, thus promoting their removal from aqueous systems. ZnO NPs are often synthesized using various methods due to their importance in various applications, particularly wastewater treatment. The case studies presented in this research provide an essential approach to assessing the effectiveness of ZnO NPs in dye removal from wastewater. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (FESEM-EDS), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and micro-Raman spectroscopy were used to study the bio-nanoparticles. The first case of the study focuses on the biosynthesis of ZnO NPs from the peel of an *Onion Scallion* extract. The ZnO NPs were both spherical and rod-shaped, with the size of spherical particles being 40–100 nm and rod-shaped particles larger than 200 nm, as confirmed by microscopic techniques. The characteristic bands of ZnO NPs at 400-800 cm^{-1} were revealed by FTIR, which also revealed bands of carbonyl and hydroxyl groups. In addition, the synthesized ZnO NPs were used to evaluate their potential as a plant micronutrient and nano adsorbent for the removal of antibiotics (ampicillin) and methylene blue (MB) dye from simulated wastewater. The second case of the study investigates the synthesis of ZnO NPs and zinc oxide-copper oxide nanocomposites ZnO||CuO NC with a ratio of 0.65/0.35 by a cost-effective and environmentally friendly method using *Retama monosperma L. (Boiss)*. UV-Vis DRS showed that the band gap energy decreased from 3.29 eV for ZnO NPs to 3.03 eV for ZnO||CuO NC. FESEM images revealed a spherical morphology for ZnO NPs (49 nm) and a combination of spherical and hexagonal shapes for ZnO||CuO NC (61 nm). In an open environment and under natural conditions, the photocatalytic performance of ZnO||CuO NC demonstrated superior efficiency in removing rhodamine b (Rh-b) and crystal violet (CV) than ZnO NPs under direct solar irradiation. Over 120 min, the efficiency increased from 74.66 to 95.58 % for Rh-b and from 97.39 to 99.35 % for CV, thus outperforming intact ZnO NPs. Kinetic analysis revealed that ZnO NPs exhibited pseudo-first-order kinetics, while ZnO||CuO NC followed pseudo-second-order kinetics.

Key Words : Green Synthesis, ZnO NPs, Wastewater, Photocatalysis, Dyes.

ملخص

لجسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) عدة تطبيقات متنوعة في مجال إزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي، وذلك بفضل خصائصها التحفيزية الضوئية وتكلفتها وسميتها المنخفضتين، كما يعتمد استخدامها في معالجة النفايات السائلة الملونة على قدرتها على تحليل هذه الملوثات بفعالية عالية. فعندما تتعرض هذه الجسيمات النانوية للضوء، فإنها تُنتج أنواعاً تفاعلية من الأوكسجين (ROS)، وخاصةً جذور الهيدروكسيل، القادرة على تحليل جزيئات العضوية المعقدة إلى مركبات أقل ضرراً، مما يعزز إزالتها من الأنظمة المائية. غالباً ما يتم توليف جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) باستخدام طرق مختلفة نظراً لأهميتها في عدة تطبيقات متنوعة، خاصة معالجة مياه الصرف الصحي. تقدم دراسات الحالة المقدمة في هذا البحث نهجاً أساسياً لتقييم فعالية جسيمات أكسيد الزنك النانوية في إزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي. تم استخدام تقنيات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه (FTIR)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، ومجهر مسح إلكتروني بانبعثات المجال مع مطيافية تشتت الطاقة (FESEM-EDS)، ومطيافية الانعكاس المنتشر للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis DRS)، ومطيافية رامان الدقيقة (Micro-Raman) لتوصيف ودراسة الجسيمات النانوية الحيوية. ركزت دراسة الحالة الأولى على توليف جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) من مستخلص قشر البصل الأخضر ذات أشكال كروية وعصوية الشكل، حيث تراوح حجم الجسيمات الكروية بين 40 و 100 نانومتر، بينما كانت الجسيمات العصوية أكبر من 200 نانومتر، وهو ما أكدته التقنيات المجهرية. وقد كشفت التحليلات الطيفية بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) عن النطاقات المميزة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية عند عدد موجي يتراوح بين $400-800\text{ cm}^{-1}$ ، والتي كشفت أيضاً عن نطاقات من مجموعات الكربونيل والهيدروكسيل. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية لتقييم قدرتها كمغذيات دقيقة نباتية وممتازة نانوية لإزالة المضادات الحيوية (الأمبيسلين) وصبغة الميثيلين الأزرق من مياه الصرف الصحي المحاكاة. تبحت دراسة الحالة الثانية في توليف جسيمات أكسيد الزنك النانوية من (ZnO NPs) ومركب أكسيد الزنك مع أكسيد النحاس النانوية (ZnO||CuO NC) بنسبة 0.65/0.35، بطريقة فعالة من حيث التكلفة وصديقة للبيئة باستخدام أغصان نبات الرتم وحيد البذرة (*Retama monosperma L. (Boiss)*). أظهر التحليل الطيفي العكسي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية انخفاض طاقة فجوة النطاق من 3.29 eV لجسيمات ZnO NPs إلى 3.03 eV لجسيمات ZnO||CuO NC. أظهرت صور المجهر الإلكتروني (FESEM) شكلاً كروياً لـ ZnO NPs بمتوسط قطر 49 نانومتر، ومزيجاً من الأشكال الكروية والسداسية لـ ZnO||CuO NC بمتوسط 61 نانومتر. في بيئة مفتوحة وتحت ظروف طبيعية، أظهر الأداء التحفيزي الضوئي لـ ZnO||CuO NC كفاءة فائقة في إزالة رودامين ب (RhB) والبنفسج البلوري (CV) تحت أشعة الشمس. على مدار 120 دقيقة، زادت الكفاءة من 74.66% إلى 95.58% لـ RhB، ومن 97.39% إلى 99.35% لـ CV، متفوقة بذلك على جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) النقية. كشف التحليل الحركي أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) أظهرت شبه حركية من الدرجة الأولى، بينما اتبع مركب أكسيد الزنك مع أكسيد النحاس النانوية ZnO||CuO NC شبه حركية من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: التوليف الأخضر، جسيمات أكسيد الزنك النانوية، التحفيز الضوئي، مياه الصرف الصحي، الأصباغ.

Table des matières

Introduction Générale	1
I État de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc, leurs propriétés et applications	5
I.1 Classification et types de nanomatériaux	5
I.1.1 Classification selon les dimensions des nanomatériaux	6
I.1.2 Classification selon les types de nanomatériaux	8
I.2 Généralités sur les propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc	13
I.2.1 Structures allotropiques de ZnO	13
I.2.2 Propriétés électroniques	18
I.2.3 Propriétés électriques	20
I.2.4 Propriétés optiques	21
I.2.5 Propriétés piézoélectriques	22
I.3 Applications modernes des nanoparticules de ZnO	23
I.3.1 Dépollution des eaux usées	23
I.3.2 Activité antibactérienne	31
I.3.3 Cosmétique	33
I.3.4 Agriculture	35
I.3.5 Production d'hydrogène vert	37
I.4 Impact environnemental des nanoparticules de ZnO	38
I.4.1 Toxicité pour les organismes aquatiques	39
I.4.2 Réglementation et sécurité	39
I.5 Conclusion	40
II Méthode de synthèse, techniques de caractérisation et performance catalytique des ZnO NPs	41

II.1	Méthodes conventionnelles de synthèse des nanoparticules de ZnO	43
II.1.1	Approches physiques de synthèse	44
II.1.2	Approches chimiques de synthèse	50
II.2	La synthèse verte des nanoparticules de ZnO	60
II.2.1	Synthèse médiée par les plantes	62
II.2.2	Synthèse médiée par les microorganismes	64
II.2.3	Synthèse médiée par les algues	65
II.2.4	Mécanisme de la formation de NPs de ZnO via la synthèse verte . .	66
II.2.5	Profil chimique de l' <i>Oignon de Ciboule</i> (Oignon Vert) et de <i>Retama monosperma L. (Boiss)</i>	67
II.3	Méthodes de caractérisation	70
II.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	70
II.3.2	Spectroscopie UV-Visible	73
II.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)	74
II.3.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	76
II.3.5	Microscopie électronique à transmission (MET)	79
II.3.6	Diffusion de la lumière dynamique (DDL)	80
II.3.7	Spectroscopie Raman	82
II.4	Phénomènes et mécanismes d'élimination des colorants des eaux usées	84
II.4.1	Adsorption	85
II.4.2	Oxydation avancée	86
II.4.3	Photocatalyse	86
II.5	Conclusion	95
III Biosynthèse et caractérisation du ZnO NPs et leurs applications		96
III.1	Matières et méthodes de synthèse	97
III.1.1	Matières utilisées	97
III.1.2	Préparation de l'extrait de pelure <i>d'oignon de Ciboule</i>	97
III.1.3	Synthèse de ZnO NPs	98
III.2	Analyse et caractérisation des ZnO NPs	99
III.3	Résultats et discussions	100
III.3.1	Propriétés optiques	100

III.3.2	Identification des groupes fonctionnels des ZnONPs par FTIR	101
III.3.3	Analyse structurale par DRX	102
III.3.4	Analyse thermogravimétrique et études calorimétriques des ZnONPs	103
III.3.5	Analyse microscopique des ZnONPs	104
III.3.6	Distribution de la taille des particules des ZnONPs	105
III.4	Étude de la photodégradation du colorant (MB) et de l'ampicilline sous irradiation UV et visible	106
III.4.1	Élimination du colorant de BM	106
III.4.2	Mécanisme de dégradation photocatalytique de colorants MB	110
III.4.3	Élimination de l'ampicilline	111
III.5	Phytotoxicité des ZnONPs sur la croissance des plantes	113
III.5.1	Préparation des échantillons de grains de blé	113
III.5.2	Préparation du sol avant semis de blé	113
III.5.3	Longueur des racines et des pousses	113
III.5.4	Test de germination des graines	113
III.5.5	Poids frais (PF) et poids sec (PS)	114
III.5.6	Analyse physico-chimique du sol utilisé	114
III.5.7	Effet du dosage des ZnONPs sur la croissance des graines de blé	115
III.6	Conclusion	116
IV Élimination des colorants sous irradiation solaire par ZnO NPs et leur composites		118
IV.1	La Synthèse des nanoparticules de ZnO NPs et ZnO CuO NC	119
IV.1.1	Matières utilisées	119
IV.1.2	Préparation de l'extrait des tiges de <i>Retama monosperma L. (Boiss)</i>	119
IV.1.3	Biosynthèse de ZnO NPs et ZnO CuO NC	120
IV.2	Caractérisation des ZnO NPs et ZnO CuO NC	121
IV.2.1	Analyse par DRX	122
IV.2.2	Analyse DRS UV-Vis	123
IV.2.3	Analyse FTIR	125
IV.2.4	Étude de la morphologie, de la forme, de la composition élémentaire et de la taille des ZnO NPs et ZnO CuO NC par MEB-EDS	127

IV.2.5	Étude des modes de vibration par spectroscopie micro-Raman	129
IV.3	Dégradation photocatalytique de Rh-b et CV	131
IV.3.1	Préparation des solutions aqueuses de colorants	131
IV.3.2	Expérience photocatalytique	131
IV.3.3	Élimination du CV et du Rh-b sous irradiation solaire	132
IV.3.4	Étude cinétique de la photodégradation	136
IV.3.5	Mécanisme de photodégradation des colorants Rh-b et CV	137
IV.4	Conclusion	139
	Conclusion Générale	140
	Bibliographie	142
	Annexe 1	168
	Annexe 2	212

Table des figures

Figure I.1:	Morphologies et dimensions des nanomatériaux : (a) Nanoparticules de Pd non poreuses 0D, (b) Nanofibres d'oxyde de polyéthylène 1D, (c) Nanofeuilles de graphène 2D, (d) Nanofils de ZnO en forme d'oursin 3D, (e) Réseau de nanofils WO_3 et (f) Agrandissement du réseau de nanofils WO_3 [1].	7
Figure I.2:	Représentation schématique de certains nanomatériaux à base de carbone : (a) Fullerène, (b) Graphène, (c) Nanotubes de carbone et (d) Nanohorn [2].	9
Figure I.3:	Classification des nanomatériaux en fonction de leur dimension et de leur composition [3].	12
Figure I.4:	Représentations des structures cristallines de ZnO, (a) Structure cubique NaCl et (b) Structure zinc blende [4].	15
Figure I.5:	(a) Représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO, (b) Les différentes familles de plans cristallins fréquemment rencontrées dans l'étude du ZnO [4].	15
Figure I.6:	Ionicité de Phillips pour différents types de matériaux [5].	18
Figure I.7:	La première zone de Brillouin de la structure wurtzite [5].	18
Figure I.8:	Densité d'état du ZnO calculée par la méthode GGA+U (approximation du gradient généralisé +U), d'après Zhanhong et al. [6].	19
Figure I.9:	(a) Diagramme de bande du ZnO non dopé, (b) les écarts d'énergies entre les trois bandes de valence [7].	20
Figure I.10:	Mécanismes d'élimination des ions de métaux lourds par adsorption à l'aide de ZnO NPs [8].	25
Figure I.11:	Structure chimique du colorant bleu de méthylène [9].	27
Figure I.12:	Structure chimique du colorant Cristal Violet.	28
Figure I.13:	Structure chimique du colorant Rhodamine B.	29

Figure I.14:	Structure chimique de l'ampicilline.	29
Figure I.15:	Zone d'inhibition contre les bactéries <i>E. coli</i> et <i>S. aureus</i> testées par la méthode de diffusion en disque, traitées par des nanoparticules de ZnO [10].	32
Figure I.16:	Mécanismes antibactériens des NPs de ZnO [11].	33
Figure I.17:	Impacts des nanoparticules de ZnO sur la croissance et le métabolisme des plantes [12].	36
Figure I.18:	Mécanisme de production photocatalytique d'hydrogène [13].	38
Figure II.1:	Méthodes de synthèse des nanoparticules.	43
Figure II.2:	Illustration schématique de la synthèse des nanoparticules de ZnO à partir de $\epsilon - \text{Zn}(\text{OH})_2$ par broyage à billes à haute énergie [14].	45
Figure II.3:	Illustration schématique de la production de nanoparticules par ablation laser dans un milieu liquide.	47
Figure II.4:	Illustration des mécanismes supposés de formation de particules dans le processus de décharge d'arc submergé [15].	48
Figure II.5:	Les différentes étapes du processus sol-gel pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques [16].	53
Figure II.6:	Les différentes étapes du processus de précipitation pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques.	55
Figure II.7:	L'illustration de la synthèse des nanorods Ag/ZnO par Wei et al [17].	59
Figure II.8:	Schéma de la procédure de synthèse la plus courante des M-O NPs [18].	61
Figure II.9:	Schéma de la procédure de synthèse générale de ZnO-NPs [19].	63
Figure II.10:	Schéma de la procédure de synthèse la plus courante des M-O NPs [18].	67
Figure II.11:	Mécanisme proposé de formation des ZnO NP de ZnO utilisant la synthèse verte [20]	67
Figure II.12:	Illustration de certaine biomolécule présente dans toutes les parties de l'Oignon Vert.	69
Figure II.13:	Structures chimiques des composés bioactifs extraits des tiges de <i>Retama monosperma L. (Boiss)</i> [21].	69
Figure II.14:	Représentation schématique de la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano [22].	70

Figure II.15:	Schéma de diffraction des rayons X [22].	71
Figure II.16:	Spectre de diffraction des rayons X de poudre de ZnO commerciale [23].	72
Figure II.17:	Instrumentation et principe de fonctionnement d'un UV-Visible [24].	73
Figure II.18:	Schéma du principe de la spectroscopie FTIR [25].	75
Figure II.19:	Poire d'interaction de Microscopie Électronique à Balayage [26]. . . .	76
Figure II.20:	Principe de fonctionnement de la MEB.	78
Figure II.21:	Principe de fonctionnement de la MET [26].	80
Figure II.22:	Représentation du principe de diffusion dynamique de la lumière (DDL) [27].	81
Figure II.23:	Les différentes transitions énergétiques observées lors d'une analyse Raman [28].	83
Figure II.24:	Schéma de principe du spectromètre Raman [29].	83
Figure II.25:	Schéma de principe de l'adsorption [30].	85
Figure II.26:	Schéma de principe de la photocatalyse [31].	89
Figure III.1:	Photographie de la pelure <i>d'oignon de Ciboule</i> (a) avant et (b) après le séchage.	97
Figure III.2:	Méthode de préparation de l'extrait de la pelure d'oignon vert. . . .	98
Figure III.3:	Protocole de la synthèse des ZnONPs.	99
Figure III.4:	Spectre UV-Vis des ZnONPs biosynthétisés.	100
Figure III.5:	Spectre FTIR des ZnONPs biosynthétisés.	101
Figure III.6:	Le profil de DRX des ZnONPs biosynthétisés.	102
Figure III.7:	Analyse TGA (a) et DSC (b) des ZnONPs synthétisés à partir de pelure d'oignon vert.	103
Figure III.8:	Micrographies MEB des ZnONPs : (a) échelle de 1 μm et (b) échelle de 200 nm, synthétisées à partir d'extrait de pelure d'oignon vert. . .	104
Figure III.9:	Images MET des ZnONPs à une échelle de 200 nm (c) et motif SAED (d).	105
Figure III.10:	Distribution de la taille des particules des ZnONPs.	106
Figure III.11:	Structure moléculaire de (a) bleu de méthylène et (b) l'ampicilline. .	106
Figure III.12:	Spectres d'absorbance UV-Vis du MB sous lumière visible	107
Figure III.13:	Spectres d'absorbance UV-Vis du MB sous lumière UV	108

Figure III.14:	Mécanisme de dégradation photocatalytique du colorant MB sous la lumière.	111
Figure III.15:	Spectres d'absorbance de l'antibiotique ampicilline dans de l'eau simulée sous (a) lumière visible et (b) lumière UV.	112
Figure III.16:	Croissance des graines de blé après traitement avec différentes concentrations de ZnONPs.	115
Figure IV.1:	La procédure de préparation de l'extrait aqueux des tiges de <i>Retama monosperma L. (Boiss)</i>	119
Figure IV.2:	La procédure de la synthèse verte des ZnO NPs.	120
Figure IV.3:	La procédure de la synthèse verte des ZnO CuO NC.	121
Figure IV.4:	Motifs DRX des ZnO NPs et ZnO CuO NC.	123
Figure IV.5:	Spectres de Réflectance Diffuse DRS avec les tracés de $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons de ZnO NPs.	125
Figure IV.6:	Spectres de Réflectance Diffuse DRS avec les tracés de $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons de ZnO CuO NC.	125
Figure IV.7:	Spectre FTIR de (a) ZnO NPs, (b) ZnO CuO NC et (c) extrait des tiges de <i>Retama monosperma L. (Boiss)</i>	126
Figure IV.8:	Images MEB (a), (b), (c) des ZnO NPs et (d), (e), (f) des ZnO CuO NC, distribution de la taille des particules et analyses EDS (g), (h) des ZnO NPs et (i), (j) des ZnO CuO NC.	129
Figure IV.9:	Spectres Raman des ZnO NPs et ZnO CuO NC.	131
Figure IV.10:	Schéma de la photodégradation de Rh-b et CV utilisant les ZnO NPs et ZnO CuO NC en présence de lumière solaire.	132
Figure IV.11:	Spectres d'absorbance UV-Vis de (a) Rh-b avec ZnO CuO NC, (b) Rh-b avec ZnO NPs, (c) CV avec ZnO CuO NC, et (d) CV avec ZnO NPs	133
Figure IV.12:	Courbes d'adsorption, de photolyse et de dégradation photocatalytique de Rh-b et CV avec ZnO NPs et ZnO CuO NC.	134
Figure IV.13:	Cinétique de pseudo-premier ordre (a, b) et de pseudo-second ordre (c, d) pour la dégradation de Rh-b et CV à l'aide de ZnO NPs et ZnO CuO NC.	137

Figure IV.14: Description schématique d'un mécanisme potentiel de photodégradation des colorants Rh-b et CV en présence de lumière solaire directe avec le catalyseur ZnO CuO NC.	139
--	-----

Liste des tableaux

Table I.1:	Paramètres de maille et paramètre u pour la structure würtzite du ZnO.	16
Table I.2:	Niveau maximal de contamination par les métaux lourds [32].	24
Table II.1:	Avantages et inconvénients des méthodes physiques pour la synthèse de nanoparticules	50
Table II.2:	Avantages et inconvénients des méthodes chimiques pour la synthèse de nanoparticules	60
Table III.1:	Comparaison des photocatalyseurs ZnO d'origine biologique pour la dégradation des colorants	109
Table III.2:	Effet de ZnO NPs sur la germination, la croissance et la biomasse des jeunes plants de blé.	114
Table IV.1:	Comparaison des photocatalyseurs ZnO d'origine biologique pour la dégradation du Rh-B et CV	135
Table IV.2:	Facteurs du processus photocatalytique pour ZnO NPs et ZnO CuO NC.	136

Liste des Abréviations

AAO	Aluminium anodisé
ADN	Acide désoxyribonucléique
CB	Bande de conduction
CVD	Dépôt de vapeur Chimique
CV	Cristal violet
DDL	Diffusion dynamique de la lumière
DRS	Diffusion de rayonnement
DRX	Diffraction par rayon X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
ED	Eau distillée
EDD	Eau doublement distillée
EDS	Spectroscopie de dispersion d'énergie
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
FWHM	Largeur à mi-hauteur
GER	Germination
GGA	Approximation du gradient généralisé
HC	Hexagonale compacte
LAF	Flux laminaire
LDA	Approximation locale de la densité
LD	Eau déionisée
LO	Oscillation longitudinale
MB	Bleu de méthylène
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEMS	Microsystème électromécanique
MET	Microscopie électronique en transmission
MONPs	Nanoparticules d'oxydes métalliques
NC	Nanocomposite
NEMS	Nanodispositifs électromécaniques
NPs	Nanoparticules
PF-R	Poids frais racine
PF-T	Poids frais tige
PL	Photoluminescence
PN	Hétéroinjection PN
PS-R	Poids sec racine
PS-T	Poids sec tige
PSA	Analyse des tailles de particules
PVD	Dépôt de vapeur physique
Rac	Longueur de la racine
Rh-B	Rhodamine B

ROS	Production de réactifs dérivés de l'oxygène
SAED	Diffraction électronique de la zone de diffusion
SVR	Rapport surface/volume
TGA	Analyse thermogravimétrique
TO	Oscillation transversale
UV	Ultra violet
UV-Vis	Spectroscopie ultra violet-visible
VB	Bande de valence

Introduction Générale

L'eau, ressource essentielle à la vie, subit des pressions croissantes dues aux activités humaines, entraînant une contamination par divers polluants, notamment les colorants synthétiques issus des industries textile, alimentaire et cosmétique. Ces colorants, souvent largement persistants dans l'environnement, affectent non seulement la qualité de l'eau, mais également la santé humaine et la biodiversité. L'élimination efficace de ces polluants s'avère donc cruciale pour la durabilité des écosystèmes aquatiques et la potabilité de l'eau. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées, telles que la coagulation-floculation et les procédés biologiques, se heurtent souvent à des limitations concernant leur efficacité face à ces composés organiques complexes.

Dans ce contexte, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) émergent comme une solution prometteuse. Puisque ces nanoparticules d'oxyde de zinc présentent des caractéristiques distinctives et remarquables qui leur confèrent une importance considérable dans plusieurs secteurs d'activité, particulièrement dans le domaine en pleine expansion du traitement des eaux usées. Avec une surface spécifique élevée et une réactivité chimique significative, ces fines particules s'avèrent fort adaptées et efficaces à la dépollution de l'eau contaminée et souillée. En effet, l'oxyde de zinc utilise un mécanisme photocatalytique remarquable pour décomposer différents types de polluants organiques nocifs et, ce faisant, joue également un rôle crucial dans la diminution des agents pathogènes présents dans les ressources aquatiques. Cette performance remarquable et appréciable découle de ses propriétés semi-conductrices, lesquelles facilitent et favorisent des processus de photolyse en réponse à une exposition à la lumière UV ou visible. Cela provoque de ce fait la formation de radicaux libres d'une puissance oxydante élevée, capables de dégrader une vaste gamme de substances indésirables dans l'eau [9].

Du point de vue physique, le ZnO se présente sous forme de nanostructures, principalement des nanoparticules, qui offrent une surface active étendue et favorisent l'adsorption des polluants. Cette configuration nanométrique accroît également la réactivité globale du

photocatalyseur, permettant une absorption optimale de la lumière, essentielle pour initier des réactions de photocatalyse. La bande interdite du ZnO, qui se situe autour de 3,37 eV, lui confère la capacité d'absorber la lumière UV et de générer des électrons excités, facilitant l'accumulation d'électrons et la formation de radicaux hydroxyles, des agents oxydants puissants dans la dégradation des contaminants [9].

D'un point de vue chimique, le ZnO présente des propriétés intéressantes telles qu'une grande stabilité chimique et une résistance à la photodégradation. Ces attributs garantissent que le photocatalyseur conserve son efficacité sur des périodes prolongées, minimisant ainsi la nécessité de régénération fréquente. En outre, le ZnO peut former des complexes avec divers composés, ce qui améliore la cinétique de réaction lors de la dégradation des polluants. Sa réactivité peut également être modifiée par des procédés de dopage ou par la formation d'hétérostructures avec d'autres matériaux, augmentant ainsi sa capacité photocatalytique sous des conditions variées. Ces modifications favorisent non seulement une meilleure absorption de la lumière, mais également une dissociation plus efficace des espèces réactives générées, augmentant par là l'efficacité de la dégradation [33].

En somme, les caractéristiques physiques et chimiques du ZnO en font un photocatalyseur prometteur pour diverses applications environnementales. Sa structure nanométrique, associée à ses propriétés d'absorption de la lumière et à sa stabilité, soutient son rôle essentiel dans les processus de dégradation des polluants, offrant ainsi une avenue potentielle pour améliorer la qualité de l'eau et de l'air. Ces propriétés sont fondamentales pour maximiser les performances de la photocatalyse et répondre aux enjeux environnementaux contemporains liés à la pollution [34].

Lors de la dernière décennie, la technologie des nanocatalyseurs comme photocatalyseurs a connu un développement significatif, notamment dans le domaine de la dépollution environnementale, en exploitant en même temps l'irradiation UV-visible artificielle et naturelle. Ainsi, il est envisageable de produire un photocatalyseur efficace sous lumière visible en ajustant la méthode de synthèse et les paramètres opérationnels, permettant ainsi d'envisager l'application industrielle de la dégradation photocatalytique des effluents organiques par rapport aux procédés de traitement classiques.

Il est à noter que l'efficacité de ces photocatalyseurs dépend de plusieurs facteurs, tels que la taille, la morphologie du ZnO, ainsi que les conditions environnementales comme le pH et la température. De plus, des études récentes démontrent que l'ajout de co-catalyseurs

ou la fabrication de composites avec d'autres matériaux semiconducteurs peut améliorer la dynamique de ces processus. L'interaction synergique entre les diverses espèces réactives générées et la structure du ZnO est essentielle pour maximiser l'efficacité de la photocatalyse, renforçant ainsi l'importance de continuer à explorer et à optimiser ces mécanismes dans la lutte contre la pollution [9].

En raison de son efficacité et de sa durabilité, l'utilisation de photocatalyseurs à base de ZnO vibre d'un potentiel écologique immense. Cette approche constitue une alternative viable aux méthodes de dépollution conventionnelles, souvent énergivores ou génératrices de déchets. La recherche continuant d'évaluer et d'affiner ces systèmes photocatalytiques, l'oxydation des polluants via le ZnO émerge comme une stratégie prometteuse pour réduire l'empreinte des contaminants sur l'écosystème. Elle permet également d'explorer les avenues vers une gestion plus durable des ressources environnementales. Par conséquent, la compréhension approfondie des mécanismes d'oxydation et des rendements de conversion reste essentielle pour maximiser l'efficacité des photocatalyseurs et répondre aux défis contemporains de la pollution [35].

En parallèle, l'émergence de la synthèse verte offre une alternative écologique et économique pour la fabrication des nanoparticules. Cette méthode utilise des extraits végétaux ou des micro-organismes comme agents réducteurs et stabilisants, réduisant ainsi l'utilisation de produits chimiques toxiques. Les extraits végétaux, riches en métabolites secondaires tels que les polyphénols et les flavonoïdes, permettent la synthèse de nanoparticules biocompatibles, souvent dotées de propriétés antimicrobiennes et photocatalytiques accrues.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier présente une revue synthétique de la littérature sur les propriétés des nanoparticules de ZnO NPs et leur potentiel en tant qu'outil innovant pour les applications dans différents domaines de l'environnement. Ce matériau, qui se présente sous la forme de cristaux nanométriques, combine une excellente stabilité chimique, une biocompatibilité ainsi qu'une large bande interdite qui lui confère des caractéristiques optoélectroniques remarquables. Ces propriétés font du ZnO un candidat idéal pour une multitude d'applications, notamment en nanotechnologie, en électronique, en catalyse et dans le domaine médical.

Le deuxième chapitre explore diverses méthodes de synthèse physique, chimique et biologique des ZnO NPs, ainsi que les techniques de caractérisation associées et leurs principes de fonctionnement. Chacune présentant des avantages distincts en termes de taille, de morphologie et de rentabilité des nanoparticules. Des techniques de caractérisation telles que la

diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie UV-Vis ont été utilisées pour déterminer les propriétés structurales, morphologiques et optiques des ZnO NPs synthétisées.

Le troisième chapitre présente une étude détaillée sur la synthèse verte ZnO NPs à partir d'extraits de peau d'*Oignon vert*. L'utilisation de déchets organiques pour la synthèse des ZnO NPs est simultanément innovante et durable. En exploitant les pelures d'*Oignon vert*, riches en composés phytochimiques et en antioxydants, le processus vise à réduire l'impact environnemental de la production de nanoparticules traditionnelles. En outre, les nanoparticules d'oxyde de zinc créées de cette manière possèdent des propriétés photocatalytiques exploitées pour traiter les eaux usées. En catalysant les réactions chimiques sous l'effet de la lumière, ces nanoparticules ont pu décomposer divers polluants organiques tels que le bleu de méthylène en produits moins nocifs, facilitant ainsi la purification des ressources naturelles. De surcroît, leur capacité à agir comme agents antimicrobiens dans diverses formulations contribue à la réduction de l'utilisation d'antibiotiques et d'autres désinfectants chimiques, apportant une dimension supplémentaire à leur impact environnemental positif.

Le quatrième chapitre de cette étude est consacré à l'exploration d'une deuxième méthode de biosynthèse des ZnO NPs ainsi que des nanocomposites ZnO||CuO (NC). Cette méthode utilise cette fois-ci un extrait aqueux de tiges de *Retama monosperma* (L. Boiss) comme agent réducteur et stabilisant naturel. Les nanoparticules synthétisées ont été évaluées pour leur activité photocatalytique dans l'élimination de deux colorants organiques industriels couramment retrouvés dans les effluents textiles : la Rhodamine B (RhB) et le Cristal Violet (CV). Les expériences ont été menées sous irradiation solaire naturelle et dans des conditions environnementales réelles, mettant en évidence la capacité remarquable des catalyseurs à dégrader efficacement ces polluants. Cette étude démontre que les nanoparticules biosynthétisées à, en particulier sous forme ZnO||CuO NC, constituent des photocatalyseurs prometteurs, stables, efficaces et écologiques pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants synthétiques, ouvrant ainsi la voie à des applications à grande échelle dans la dépollution des milieux aquatiques.

Enfin, le manuscrit se termine par les principales conclusions et perspectives des travaux réalisés.

État de l'art sur les nanoparticules d'oxyde de zinc, leurs propriétés et applications

Récemment, les nanomatériaux ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables, telles que leur petite taille qui est généralement inférieure à 100 nm et leur confère une grande surface spécifique, ce qui permet de présenter une réactivité élevée et d'interagir efficacement avec l'environnement.

De plus, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) possèdent des caractéristiques optiques uniques, telles que la capacité d'absorber et de diffuser la lumière ultraviolette. Elles sont également reconnues pour leurs propriétés photocatalytiques, ce qui renforce leur polyvalence dans diverses applications.

Ce chapitre est consacré à l'étude des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) en tant qu'outil innovant pour traiter les eaux usées. Après une présentation de leurs propriétés physiques et chimiques, leurs applications dans le domaine de la purification de l'eau seront analysées en détail, avec un accent particulier sur leur capacité à dégrader les polluants. Enfin, leur potentiel sera mis en lumière dans divers secteurs, notamment la biologie, la cosmétique, la production d'hydrogène vert et l'agriculture, et on désignera leur impact environnemental.

I.1 Classification et types de nanomatériaux

La classification des nanomatériaux repose sur plusieurs critères, notamment leur composition, leur structure et leurs propriétés fonctionnelles établies sur l'origine des matières premières utilisées ainsi que leur structure, leur forme et leurs dimensions.

I.1.1 Classification selon les dimensions des nanomatériaux

En 2007, Pokropivny et Skorokhod ont proposé un nouveau schéma de classification des nanomatériaux, incluant les composites récemment développés. Ils ont distingué quatre catégories : les nanomatériaux zéro-dimensionnels (0D), unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) (Figure I.1). Cette classification repose principalement sur le mouvement des électrons en fonction des dimensions du nanomatériau. Par exemple :

Dans les nanomatériaux 0D, les électrons sont confinés dans toutes les directions (sans liberté de mouvement). Les nanomatériaux 1D permettent aux électrons de se déplacer uniquement le long d'un axe, souvent l'axe x , avec une taille caractéristique inférieure à 100 nm. Les nanomatériaux 2D offrent un mouvement des électrons dans les plans $x-y$. Les nanomatériaux 3D, les électrons peuvent se déplacer librement dans les trois axes x , y et z . Cette classification est largement utilisée pour décrire les propriétés électroniques et physiques des nanomatériaux [1].

a. Les nanomatériaux zéro-dimensionnels (0D)

Les nanoparticules adimensionnelles sont le type de nanomatériaux le plus courant, avec des dimensions à l'échelle nanométrique (aucune nanoparticule ne dépasse 100 nm). Ces nanoparticules sont des particules ponctuelles, c'est-à-dire aussi petites qu'un point. Les exemples les plus courants de ces particules sont les points quantiques (réseaux de particules uniformes), les sphères creuses, les nanolentilles, les nano-objectifs, les nanograins, les structures nanoporeuses, les nanorings et les fullerènes. Grâce à leurs propriétés optiques exceptionnelles, ces nanostructures trouvent des applications majeures dans les domaines de l'électronique et de la biomédecine (Figure I.1 (a)) [36].

b. Les nanomatériaux unidimensionnels (1D)

Les nanomatériaux unidimensionnels possèdent une seule dimension dans la gamme nanométrique (inférieure à 100 nm). Ils sont généralement observés sous forme de nanofibres, de nanotubes et de nanorods (Figure I.1 (b)) [36].

c. Les nanomatériaux bidimensionnels (2D)

Ces types de nanomatériaux sont deux fois plus grands que la nanosphère (100 nm). Les exemples les plus courants de cette classe sont les nanofilms, les nanocouches et les

nanorevêtements (Figure I.1 (c)). Cette classe de nanomatériaux présente des structures en forme de plaque [37].

d. Les nanomatériaux tridimensionnels (3D)

Les nanomatériaux tridimensionnels ont des dimensions supérieures à 100 nm, mais leurs composants ont une taille inférieure à 100 nm. Les particules de l'ordre du nanomètre s'assemblent pour former des nanomatériaux tridimensionnels (Figure I.1 (c),(e) et (f)). Ces matériaux sont généralement non poreux et ont de nombreuses applications. Les exemples les plus courants de nanomatériaux tridimensionnels sont les nanocomposites, les faisceaux de nanofibres et les structures multicouches. [37].

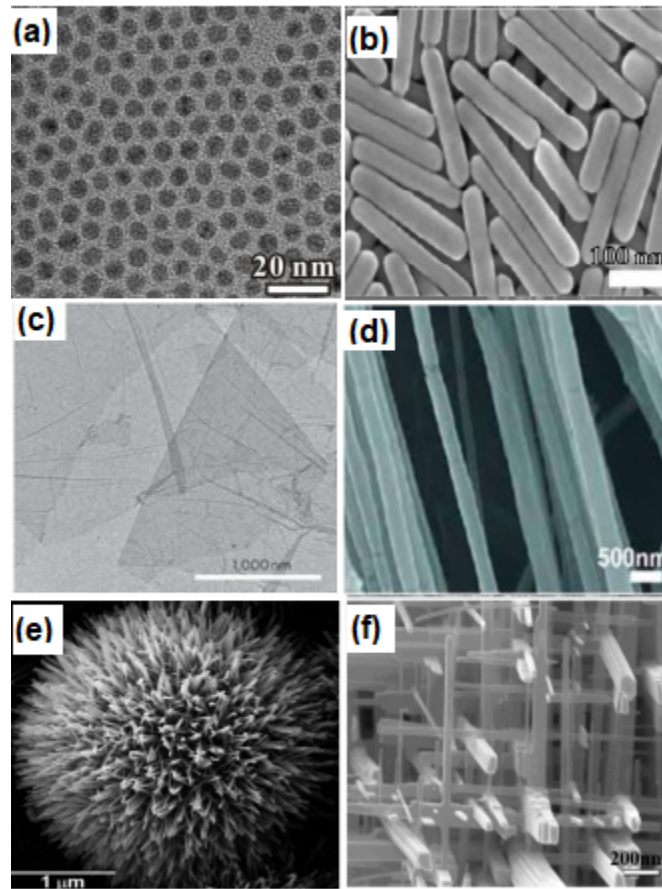


Figure I.1 : Morphologies et dimensions des nanomatériaux : (a) Nanoparticules de Pd non poreuses 0D, (b) Nanofibres d'oxyde de polyéthylène 1D, (c) Nanofeuilles de graphène 2D, (d) Nanofils de ZnO en forme d'oursin 3D, (e) Réseau de nanofils WO_3 et (f) Agrandissement du réseau de nanofils WO_3 [1].

I.1.2 Classification selon les types de nanomatériaux

Dans cette optique, il est possible de distinguer principalement quatre catégories : les nanomatériaux à base de carbone, organiques, inorganiques et composites, chacun présentant des caractéristiques et des applications uniques. La compréhension de ces classifications s'avère cruciale, notamment dans le domaine de la recherche et des applications industrielles, car elle affecte directement les performances et l'adaptabilité des matériaux dans diverses configurations.

Les nanoparticules à base de carbone, comme les nanotubes et les fullerènes, sont souvent exploitées pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles et leur utilisation dans des composites légers mais résistants. Les applications imagées et la médecine nanotechnologique s'appuient particulièrement sur ces matériaux grâce à leur capacité à interagir avec des systèmes biologiques.

Les nanomatériaux organiques sont généralement constitués de molécules ou de polymères qui possèdent des propriétés intrinsèques intéressantes, comme la conductivité électrique ou la photoluminescence. Leur structure en réseau de chaînes carbonées leur confère une flexibilité structurelle et une possibilité de fonctionnalisation de surface [38].

Les nanomatériaux inorganiques, tels que les oxydes métalliques, les sulfures ou les silicates, engendrent une large gamme de propriétés physiques utiles. Leur structure atomique rigide, notamment celle des nanocristaux, favorise des applications dans la catalyse, l'électronique ou encore l'optique. Ces matériaux peuvent également présenter des effets quantiques dépendant de leur taille, rendant leur étude particulièrement captivante. Enfin, la catégorie des nanomatériaux composites combine des éléments organiques et inorganiques pour créer des matériaux hybrides, capables de tirer parti des avantages de chaque composant tout en atténuant leurs inconvénients respectifs. Cela se traduit par la formation de structures composites particulièrement adaptées à des applications spécifiques [39].

a. Nanomatériaux à base de carbone

Cette catégorie de nanomatériaux composée de carbone présentent généralement des morphologies telles que des tubes creux, des ellipsoïdes ou des sphères, parmi ces nanomatériaux, on retrouve les points quantiques, le carbone noir, le carbone actif, le graphène, les oignons de carbone, les nano-coeurs, les fullerènes, ainsi que les nanotubes et nanofibres de carbone(Figure I.2 [40]).

Différentes méthodes, telles que l'ablation laser, la décharge d'arc et le dépôt de vapeur chimique (CVD), sont utilisées pour la synthèse des nanomatériaux à base de carbone, à l'exception du carbone noir. Ces nanomatériaux présentent une résistance élevée et d'excellentes propriétés thermiques, électriques, adsorption et optiques.

En raison de ces caractéristiques uniques, ce type de nanomatériaux est utilisé dans divers domaines, tels que le stockage de l'énergie, la délivrance de médicaments, l'optoélectronique et la bio-imagerie [40].

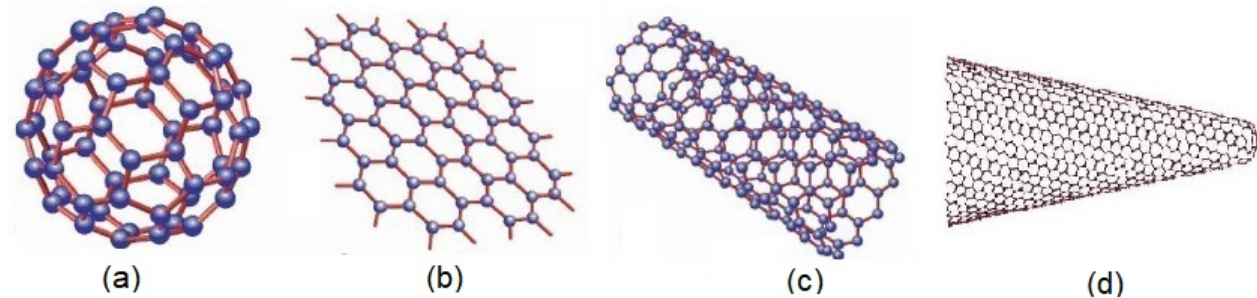


Figure I.2 : Représentation schématique de certains nanomatériaux à base de carbone : (a) Fullerène, (b) Graphène, (c) Nanotubes de carbone et (d) Nanohorn [2].

b. Nanomatériaux inorganiques

Les nanomatériaux inorganiques représentent une catégorie fascinante de matériaux qui, en raison de leur structure unique à l'échelle nanométrique, exhibent des propriétés physiques, chimiques et optiques distinctes. Leur synthèse peut s'effectuer par des méthodes chimiques ou physiques, comme l'hydrothermal, la sol-gel ou la microémulsion, permettant ainsi de contrôler la taille, la forme et la distribution des particules à l'échelle nanométrique. Ces caractéristiques sont cruciales pour optimiser leurs performances dans les secteurs biomédical, électronique et énergétique. Ces nanomatériaux peuvent être fabriqués à partir de semi-conducteurs, de métaux, d'oxydes métalliques et de céramiques. Les nanoparticules de semi-conducteurs possèdent des caractéristiques tant des métaux que des non-métaux, car elles sont préparées à partir de matériaux semi-conducteurs [1].

Les oxydes métalliques, comme le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), incarnent des exemples classiques de nanomatériaux inorganiques. En raison de leur grande surface spécifique, ils sont largement utilisés comme catalyseurs et photocatalyseurs, notamment dans le traitement de l'air et de l'eau, où ils facilitent les réactions de dégradation des polluants (Figure I.3).

La recherche dans le domaine des nanomatériaux inorganiques est en constante évolution, soutenue par des innovations technologiques qui permettent des caractéristiques encore plus raffinées. Ces avancées ouvrent la voie à des possibilités sans précédent pour développer des capteurs hautement sensibles, des systèmes de délivrance de médicaments ciblés et des dispositifs biomédicaux innovants.

Par conséquent, la compréhension approfondie et l'exploitation des propriétés des nanomatériaux inorganiques sont essentielles pour propulser les progrès dans les sciences des matériaux et leurs nombreux domaines d'application [41].

c. Nanomatériaux organiques

Les nanomatériaux organiques constituent une classe diversifiée de structures à l'échelle nanométrique, principalement compose de carbon d'origine naturelle ou synthétique. Ils se distinguent par leurs propriétés uniques résultant de leur dimension nanométrique, telles qu'une surface spécifique élevée, une flexibilité structurale, et des interactions électroniques et optiques renforcées. Ces caractéristiques leur confèrent un fort potentiel dans des domaines variés comme l'électronique, la biotechnologie, ou encore la médecine.

La synthèse de ces nanomatériaux repose principalement sur des processus d'auto-assemblage, facilitée par des interactions non covalentes, ou par la transformation chimique contrôlée de matières organiques en structures nanométriques. Ce mode de fabrication permet d'obtenir des architectures bien définies, telles que les dendrimères, les micelles, nanocrystal de cellulose (CNC), les liposomes, ou encore les nanomatériaux polymères (Figure I.3) [42].

Parmi les exemples représentatifs figurent les polymères conducteurs comme le polyaniline ou le polythiophène, qui allient propriétés électroniques intéressantes et aptitude à être intégrés dans divers systèmes fonctionnels. Ces polymères présentent une conjugaison électronique le long de la chaîne principale, ce qui améliore leur conductivité et leur réponse aux stimuli optiques.

Au-delà de leurs propriétés électriques et mécaniques, les nanomatériaux organiques suscitent un intérêt croissant pour leur potentiel dans le développement de matériaux durables. La recherche actuelle s'oriente vers des matériaux biodégradables ou biosourcés, susceptibles de réduire l'impact environnemental des nanotechnologies. À ce titre, la transformation de polymères issus de ressources renouvelables en nanostructures fonctionnelles constitue une piste prometteuse, illustrant la convergence entre innovation technologique et responsabilité

écologique.

Ainsi, la classification des nanomatériaux organiques ne se limite pas à leurs caractéristiques structurales ou fonctionnelles. Elle s'inscrit aussi dans une réflexion plus large sur leur contribution au développement durable, soulignant l'importance d'une approche intégrée alliant performance, sécurité et respect de l'environnement [43].

d. Nanomatériaux composites

Les nanomatériaux composites désignent des systèmes hybrides constitués de deux ou plusieurs phases distinctes, dont au moins une possède une dimension nanométrique. Ces composites peuvent combiner des nanoparticules avec des matériaux en vrac ou des matériaux complexes, tels que des cadres métalliques (MOFs), des matrices polymères, des structures céramiques ou encore des phases métalliques et carbonées (Figure I.3).

La diversité des combinaisons possibles permet de concevoir des matériaux aux propriétés mécaniques, thermiques, optiques ou électriques améliorées, surpassant souvent celles des constituants pris isolément. Par exemple, l'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère aboutit à un nanocomposite à matrice polymère (PMNC) (Figure I.3) alliant légèreté, résistance mécanique et conductivité électrique accrue. De tels matériaux sont particulièrement prisés dans les secteurs de l'aéronautique, de l'automobile et de l'électronique, où le rapport performance/poids est un critère déterminant [38].

Les nanocomposites peuvent également adopter des configurations avancées, telles que les hétérostructures de van der Waals (VdW) (Figure I.3) dans lesquelles des couches de matériaux bidimensionnels sont empilées avec des interactions faibles mais bien contrôlées. Cette architecture permet d'exploiter des effets quantiques ou électroniques spécifiques, notamment dans les dispositifs optoélectroniques, les capteurs ou les cellules photovoltaïques.

Un autre exemple notable réside dans les composites de nanofibres, qui associent des nanomatériaux à des matrices fibreuses, souvent polymériques. Ces structures présentent une grande surface active et sont particulièrement efficaces dans les applications de filtration, d'ingénierie tissulaire ou de libération contrôlée de médicaments. Les nanocomposites à base de nanofibres sont également employés dans les textiles intelligents et les membranes de séparation [44].

Dans le domaine biomédical, certains nanocomposites sont conçus pour la délivrance ciblée de médicaments : des particules sont encapsulées dans une matrice biocompatible capable

de libérer des agents thérapeutiques de manière contrôlée, réduisant les effets secondaires. Par ailleurs, des composites intégrant des nanoparticules métalliques sont utilisés dans des dispositifs de diagnostic, comme les capteurs électrochimiques ou optiques, contribuant au développement de la médecine personnalisée. Sur le plan environnemental, ces nanomatériaux composites jouent un rôle clé dans les technologies de décontamination : des composites à base de ZnO, TiO₂ ou d'argiles modifiées sont employés pour l'adsorption et la photodégradation de colorants, de métaux lourds et de composés pharmaceutiques présents dans les eaux usées [38].

En somme, les nanomatériaux composites constituent une classe innovante et hautement adaptable, avec un large éventail d'applications dans les domaines de l'énergie, de la santé, de l'environnement et des technologies de pointe. Toutefois, leur développement s'accompagne de défis importants, notamment en ce qui concerne leur synthèse à grande échelle, leur stabilité, leur toxicité potentielle et leur encadrement réglementaire.

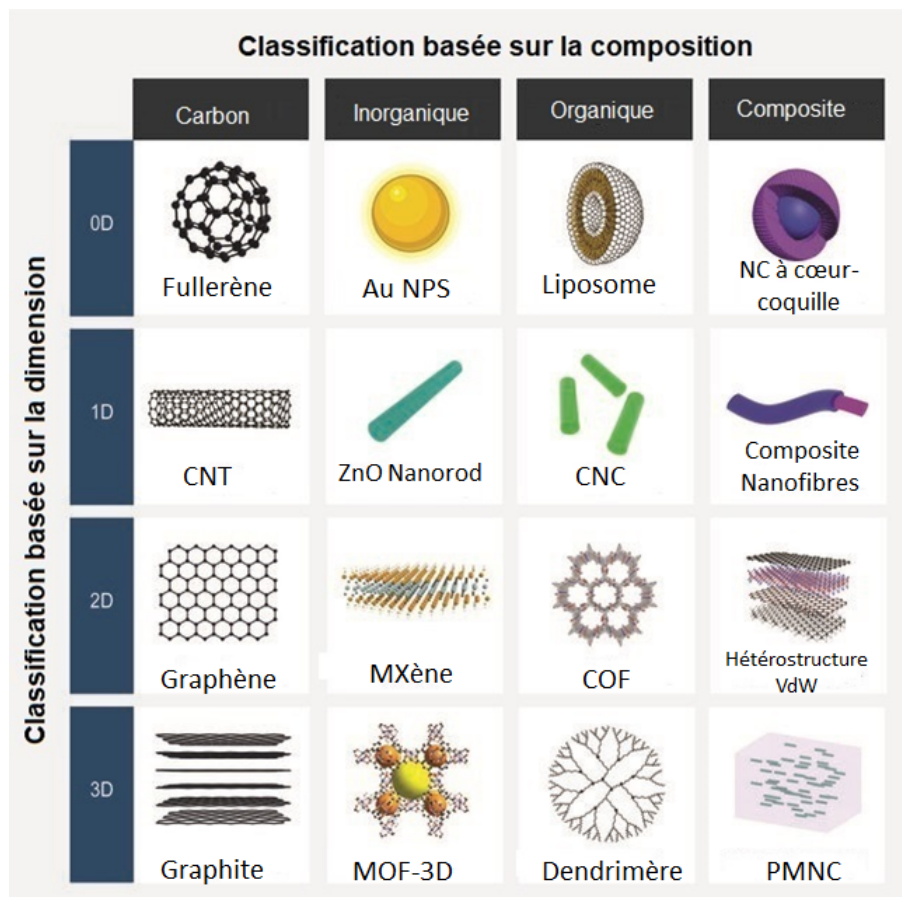


Figure I.3 : Classification des nanomatériaux en fonction de leur dimension et de leur composition [3].

I.2 Généralités sur les propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc

I.2.1 Structures allotropiques de ZnO

L'agencement des atomes ou des molécules dans un matériau cristallin joue un rôle crucial dans la détermination de ses propriétés. Pour mieux comprendre la formation de différentes nanostructures de ZnO et leurs propriétés, il est essentiel de se pencher sur la structure cristalline de ce matériau [45].

Le zinc oxyde (ZnO) se présente sous plusieurs structures allotropiques, les plus notables étant la structure wurtzite, la structure zinc blende et la structure cubique NaCl. Chacune de ces configurations cristallines possède des caractéristiques uniques qui influencent les propriétés physiques et chimiques du matériau [4].

a. Structure cubique NaCl

La structure cubique NaCl repose sur un mécanisme d'ordre géométrique basé sur la répugnance entre les charges opposées : les ions Zn^{2+} , avec une charge positive, s'alignent aux côtés des ions O^{2-} , qui sont chargés négativement (Figure I.4 (a)) .

Cette attraction électrostatique est essentielle non seulement pour la cohésion du réseau, mais également pour la manière dont les imperfections dans le cristal peuvent affecter son comportement.

La présence de défauts, tels que des vacants ou des impuretés, dans une matrice cristalline de ce type peut générer des niveaux d'énergie supplémentaires qui influencent les propriétés électroniques du matériau. Dans le cas de ZnO, une structure semblable peut se former sous certaines conditions, suggérant des analogies dans le comportement des électrons et des trous, ce qui offre un aperçu précieux des mécanismes sous-jacents à leurs propriétés photoélectriques [4].

En outre, la structure cubique NaCl peut être mise en relation avec divers phénomènes physiques, tels que la conduction électrique et la réactivité chimique, qui sont cruciaux pour la conception de dispositifs électroniques avancés. L'importance de ce cadre cristallin s'étend au-delà des simples propriétés mécaniques, englobant également les réponses optiques qui se manifestent dans les matériaux allotropiques de ZnO.

Comprendre cette structure permet à la fois de mieux appréhender le ZnO dans son ensemble, et d'orienter des recherches futures sur les matériaux semiconducteurs et leurs

applications dans les technologies modernes, comme les diodes, les capteurs et les cellules solaires [46].

b. Structure zinc blende

La structure zinc blende présente un arrangement cristallin fascinant du oxyde de zinc (ZnO) et est un sujet d'intérêt en raison de ses implications dans divers domaines tels que la science des matériaux et l'électronique. Dans cette configuration, ZnO se dispose selon un réseau cubique faces centrées (CFC), où les ions zinc Zn^{2+} et les ions oxygène O^{2-} occupent des positions spécifiques dans la maille cristalline. Les cations Zn^{2+} localisés aux sommets du cube interagissent avec les anions O^{2-} qui se trouvent dans les zones centrales des faces du cube. Ce motif de coordination, généralement décrit comme ayant un rapport de coordination de 4/4, implique que chaque ion zinc est entouré de quatre ions oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure I.4 (b)) [4].

L'organisation atomique de la structure zinc blende est caractérisée par une forte cohésion grâce aux liaisons ioniques qui s'établissent entre les cations et les anions. Cette structure se distingue de celle de wurtzite, où les cations et les anions sont assemblés dans un arrangement hexagonal. En raison de la symétrie élevée de la structure zinc blende, elle favorise des propriétés électroniques et optiques uniques, ce qui en fait un candidat privilégié pour des applications dans les dispositifs semi-conducteurs.

En outre, grâce à sa stabilité thermodynamique, la structure zinc blende est souvent adoptée dans les films minces et d'autres formes d'oxyde de zinc synthétiques, où les caractéristiques de croissance cristalline influencent directement les propriétés angulaires et les transitions de phase du matériau.

L'exploration des propriétés électroniques dans cette structure a révélé des comportements complexes d'auto-dopage et des mécanismes de transport qui sont essentiels pour optimiser les performances des dispositifs établis sur ZnO.

Par conséquent, une compréhension approfondie de la structure zinc blende est vitale pour tirer parti de ses attributs et maximiser son potentiel dans diverses applications technologiques, renforçant ainsi son importance dans le domaine de la recherche sur les allotropes de ZnO [46].

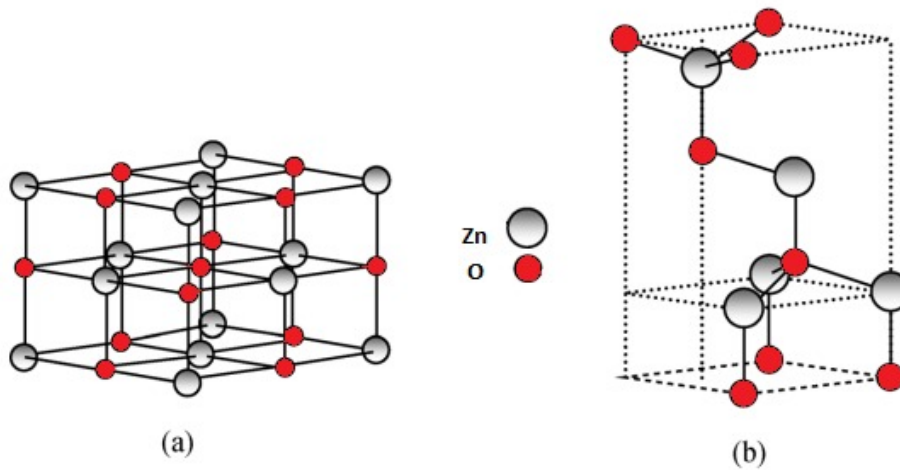


Figure I.4 : Représentations des structures cristallines de ZnO, (a) Structure cubique NaCl et (b) Structure zinc blende [4].

c. Structure Würtzite

Sous des conditions normales de température et de pression, la phase thermodynamiquement stable de ZnO est celle de la structure **würtzite**. Cette structure hexagonale est la plus couramment rencontrée et se caractérise par un empilement alternatif (AaBbAaBb) de plans composés d'atomes de zinc et d'oxygène décalés suivant l'axe c . Les plans de croissance les plus fréquents dans cette structure sont les suivants : $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, et $\{10\bar{1}2\}$ [47].

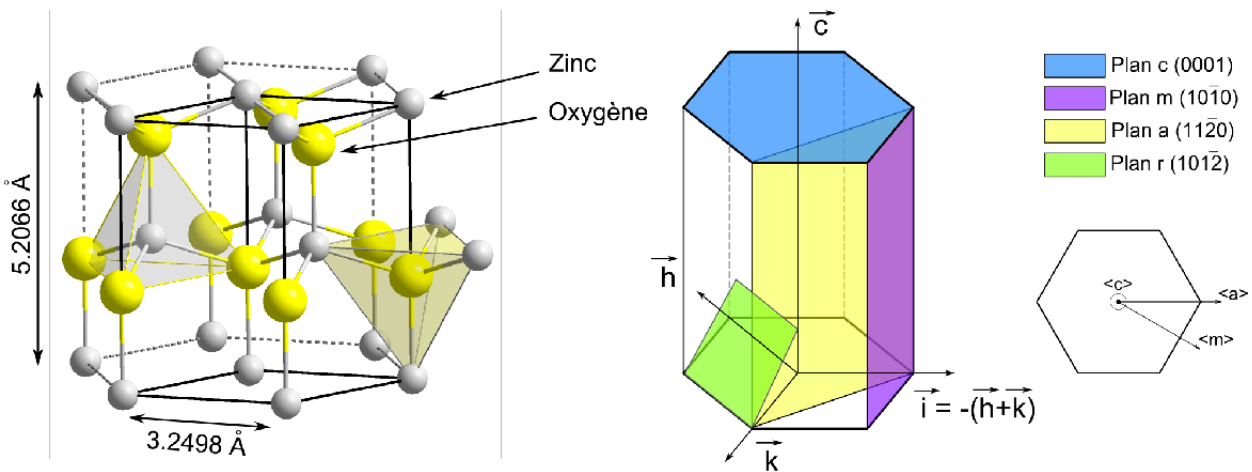


Figure I.5 : (a) Représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO, (b) Les différentes familles de plans cristallins fréquemment rencontrés dans l'étude du ZnO [4].

La maille de cette structure contient quatre atomes, avec les positions suivantes [48] :

- O^{2-} : $(0; 0; 0)$; $(2/3; 1/3; 1/2)$
- Zn^{2+} : $(0; 0; 3/8)$; $(2/3; 1/3; 7/8)$

Cette maille est caractérisée par trois constantes de réseau : a , c , et u , où a représente le côté du losange qui constitue la base, c le côté parallèle à l'axe oz , et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe [49]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} .

i) Paramètres de maille La maille élémentaire de la structure wurtzite présente deux paramètres principaux : a et c , avec un rapport $c/a \approx \sqrt{8/3}$, ce qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale [4]. Cependant, ce rapport peut varier en raison de plusieurs facteurs comme la concentration d'électrons libres, les défauts et impuretés, les contraintes, et la température [50].

Les paramètres expérimentaux de a et c varient de 3.205 à 3.286 Å et de 5.204 à 5.241 Å, respectivement, selon les conditions de fabrication . Les valeurs normales de $a = 3.2498$ Å et $c = 5.2066$ Å sont rapportées dans la littérature, avec un rapport c/a proche de celui de la structure hexagonale compacte idéale [4].

Le paramètre u , qui représente le déplacement entre les plans atomiques successifs, est lié aux paramètres de maille a et c par la relation suivante :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{I.1})$$

Les valeurs expérimentales rapportées pour u varient de 0.375 à 0.385, légèrement différentes de la valeur théorique de 0.375 pour une structure hexagonale idéale [51]. Le Tableau I.1 présente un aperçu des paramètres trouvés dans la littérature pour le ZnO de type wurtzite.

Table I.1 : Paramètres de maille et paramètre u pour la structure wurtzite du ZnO.

a (Å)	c (Å)	c/a	u	Référence
		1.633	0.375	Idéal
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	[52]
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[53]
3.286	5.241	1.595	0.383	[54]

ii) Condition de la stabilité La stabilité de la structure wurtzite de ZnO est obtenue lorsque l'énergie potentielle entre les anions et les cations atteint un minimum, où les anions O^{2-} sont tangents entre eux et à l'ion central (Zn^{2+}). Si les anions se repoussent et ne sont plus en contact avec le cation central, ou si le rayon de l'anion dépasse cette limite, ou encore si le rayon du cation est trop petit, la structure devient instable.

Ainsi, la stabilité de cette structure dépend du rapport $\frac{R_{Zn^{2+}}}{R_{O^{2-}}}$, qui définit le domaine de stabilité, où $R_{Zn^{2+}}$ et $R_{O^{2-}}$ sont les rayons ioniques respectifs du cation Zn^{2+} et de l'anion O^{2-} . Cette condition repose sur les facteurs suivants :

Pour une structure hexagonale compacte (HC), on a :

D'un côté :

$$R_{Zn^{2+}} + R_{O^{2-}} = \frac{3}{8}c \quad (I.2)$$

et

$$c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.3)$$

De l'autre côté :

$$2R_{O^{2-}} \leq a \quad (I.4)$$

En remplaçant les équations I.2 et I.3 dans l'équation I.4, on obtient :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.224 \leq \frac{R_{Zn^{2+}}}{R_{O^{2-}}} \quad (I.5)$$

Comme la structure HC dérive de la structure CFC, on a :

$$\sqrt{2} - 1 = 0.414 \geq \frac{R_{Zn^{2+}}}{R_{O^{2-}}} \quad (I.6)$$

Ainsi, le domaine de stabilité, d'après I.4 et I.6, pour un site tétraédrique, est donné par :

$$0.224 \leq \frac{R_{Zn^{2+}}}{R_{O^{2-}}} \leq 0.414 \quad (I.7)$$

Les rayons ioniques dans ce cas sont d'environ 0.60 Å pour le cation Zn^{2+} et 1.38 Å pour l'anion O^{2-} , ce qui donne un rapport $\frac{R_{Zn^{2+}}}{R_{O^{2-}}} = 0.4$. Ce rapport se situe dans le domaine de stabilité selon Shannon [55].

iii) Liaisons interatomiques dans ZnO La liaison Zn-O présente une ionicité de 0.616 sur l'échelle de Phillips, en raison de la différence d'électronégativité entre les atomes de Zn et O. Cependant, dans le cristal, la cohésion n'est pas uniquement assurée par la force d'attraction électrostatique.

La liaison interatomique dans ZnO est un mélange de liaison ionique et covalente (liaison covalente hybride de type sp_3), fréquemment observée dans les semi-conducteurs du groupe

IV, tels que le silicium et le diamant. Par conséquent, cette liaison est considérée comme iono-covalente [48].

Les degrés d'ionicté de différents isolants et semi-conducteurs sont indiqués sur la Figure suivante. ZnO représente la limite entre les matériaux principalement covalents et ceux principalement ioniques [5].

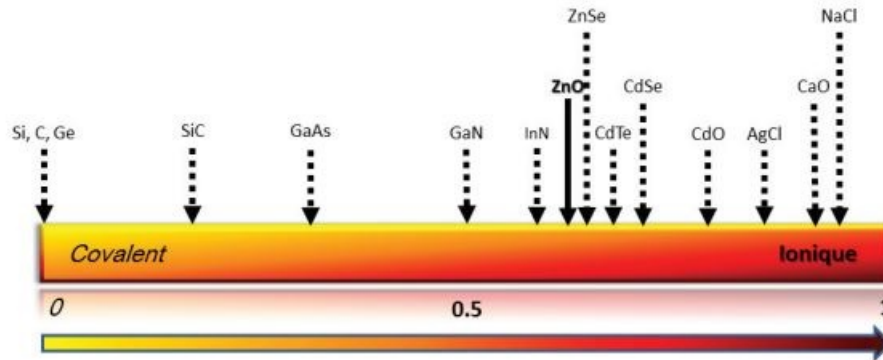


Figure I.6 : Ionicté de Phillips pour différents types de matériaux [5].

Pour mieux comprendre les propriétés des matériaux, il est essentiel de connaître la zone de Brillouin associée à leur maille cristalline. La Figure I.7 montre la première zone de Brillouin de la structure wurtzite de ZnO, avec plusieurs points de haute symétrie [5].

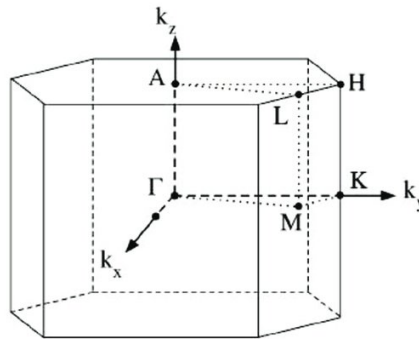


Figure I.7 : La première zone de Brillouin de la structure wurtzite [5].

I.2.2 Propriétés électroniques

Dans le cas d'un atome isolé, les électrons constituant le nuage électronique peuvent occuper des niveaux énergétiques bien définis et quantifiés. En revanche, dans un solide cristallin, les atomes sont disposés de manière régulière dans un réseau périodique et un potentiel périodique.

Un électron qui doit relier deux atomes est attiré par de nombreux autres centres atomiques voisins, et les niveaux d'énergie des différentes orbitales sont modifiés par l'effet

combiné de ces interactions. Il a été découvert que la bande d'énergie de largeur Δ remplace le niveau d'énergie précis qui caractérisait l'orbitale de l'atome isolé. Cette largeur Δ dépend du nombre et du type de voisins proches de l'atome cible.

Les bandes de valence et de conduction sont constituées d'électrons participant à la cohésion du solide, tandis que les électrons libres dans la bande de conduction participent à la conduction électrique. Une bande appelée « gap énergétique » sépare ces deux bandes. L'énergie de cette bande est définie par [56] :

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{I.8})$$

La structure de bande d'un semi-conducteur est importante pour déterminer ses potentialités d'utilisation. Les niveaux électroniques du cœur d'un matériau peuvent être déterminés par des mesures optiques, telles que la réflexion ou l'absorption de rayonnements X ou UV. De plus, diverses analyses théoriques sont utilisées pour tracer le diagramme de bande d'un matériau à partir des résultats obtenus par des simulations, après certaines approximations [50]. Pour le ZnO, le maximum de la bande de valence est principalement constitué des orbitales 2p de *O* (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$) et 3d de *Zn* (configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s$). En revanche, le minimum de la bande de conduction est formé des états 4s de *Zn* et 2s de *O*, formant ainsi la zone de conduction, comme illustré à la Figure I.8 [57]. Expérimentalement, la structure de bande montre que le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, avec un gap direct de l'ordre de 3.37 eV à température ambiante.

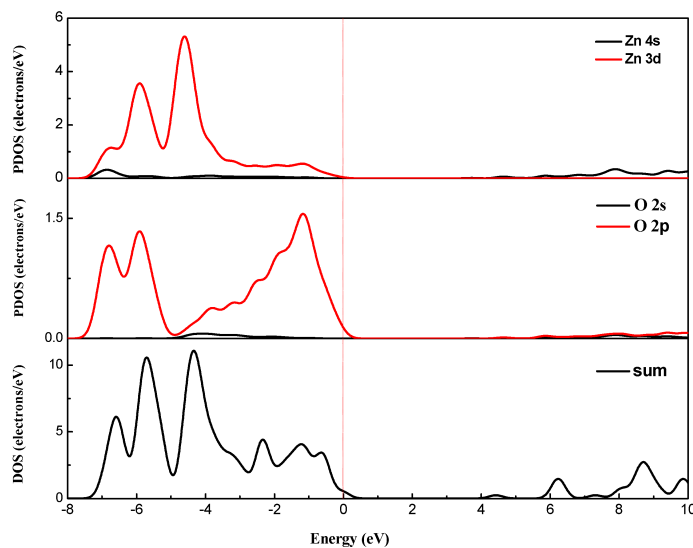


Figure I.8 : Densité d'état du ZnO calculée par la méthode GGA+U (approximation du gradient généralisé +U), d'après Zhanhong et al. [6].

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont alignés

dans l'espace des vecteurs d'onde k , au centre de la zone de Brillouin (point Γ), comme illustré sur la Figure I.9 [58].

En théorie, le réseau cristallin se contracte lorsque la température diminue, ce qui entraîne généralement un renforcement des liaisons interatomiques et une augmentation de l'énergie de la bande interdite. À $T = 300\text{ K}$, l'écart énergétique est principalement influencé par la température, comme l'indique le diagramme de bande du ZnO dans la Figure I.9. L'évolution de cette valeur en fonction de la température peut être approximée à l'aide du modèle empirique de Varshni suivant :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{I.9})$$

Où α et β sont des constantes respectivement égales à $-5.510^{-4}\text{ eV K}^{-1}$ et -900 K pour le ZnO.

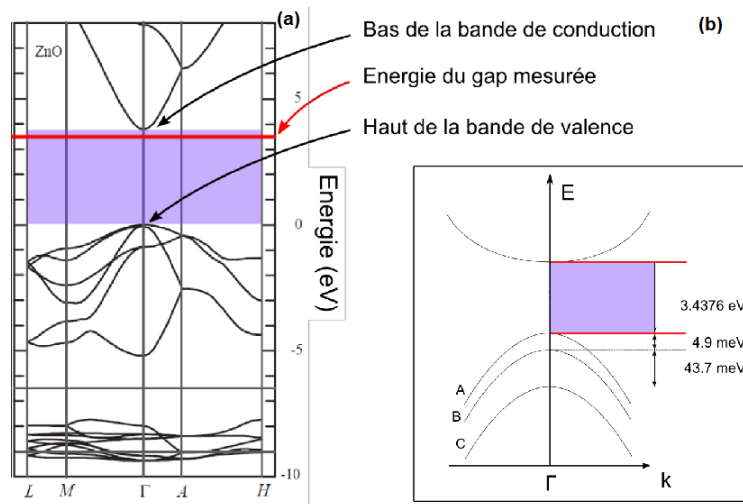


Figure I.9 : (a) Diagramme de bande du ZnO non dopé, (b) les écarts d'énergies entre les trois bandes de valence [7].

I.2.3 Propriétés électriques

Le ZnO non dopé présente une résistivité électrique naturelle de type n, en raison de la présence d'atomes de zinc interstitiels. Les valeurs de résistivité varient entre 10 et $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$. Ces valeurs dépendent fortement des facteurs technologiques, notamment des traitements thermiques. Le nombre de porteurs libres et leur mobilité déterminent la résistivité électrique. Selon le procédé de préparation, la mobilité des charges peut varier [59].

M. Bouderbala et al. ont démontré que la mobilité des charges est influencée par la température de recuit in situ et le volume des cristallites du ZnO. Lorsque la température

passé de 160°C à 300°C, la mobilité des charges augmente d'environ 10 à $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, tandis que le diamètre des cristallites passe de 145 nm à 275 nm. Au-delà de 300°C, les chercheurs observent une baisse de la mobilité de 22 à $19 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et une réduction du diamètre des cristallites de 275 nm à 270 nm [57].

Ainsi, la résistivité électrique de l'oxyde de zinc peut être modifiée en introduisant des atomes supplémentaires de zinc en position interstitielle ou en générant des manques d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces manques d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons, ce qui réduit la résistivité électrique du matériau [22].

I.2.4 Propriétés optiques

L'interaction entre la lumière (onde électromagnétique) et la matière (les électrons du matériau) permet d'expliquer de manière précise les caractéristiques et les propriétés optiques d'un matériau, telles que l'indice de réfraction, la transmittance, l'absorbance, la photoluminescence, ainsi que le gap optique [60]. Plusieurs caractéristiques optiques intéressantes du ZnO en font un matériau attrayant pour une multitude d'applications, notamment en électronique, optique et photovoltaïque .

a. Indice de réfraction, transmittance et absorbance

L'oxyde de zinc, comme la majorité des oxydes conducteurs transparents, permet une transmission de la lumière visible jusqu'à 92 %. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction varie entre 1.9 et 2.2 , et atteint 2 sous forme massive.

De plus, le coefficient d'absorption et de transmission de cet oxyde varie en fonction du type et des conditions de fabrication. L'optimisation de la structure du ZnO entraîne une réduction du coefficient d'absorption et de transmission, tout en augmentant l'énergie de la bande interdite [57].

Cette propriété optique est essentielle, car un électron de la bande de conduction peut se désexciter en produisant un photon. Par conséquent, un électron libre dans la bande de conduction peut être excité si son énergie dépasse celle du gap, ce qui laisse un trou dans la bande de valence.

L'interaction entre ces deux particules crée une quasi-particule unique appelée exciton, d'une énergie estimée à 60 meV. Cette énergie de liaison correspond à trois fois l'énergie d'activation thermique KT à $T = 300 \text{ K}$, qui est d'environ 26 meV. Cela indique que la

température ne provoquera pas l'anéantissement de l'exciton [57].

b. Photoluminescence (PL)

Les études théoriques et expérimentales montrent que le ZnO présente des caractéristiques particulièrement intéressantes en matière de photoluminescence (PL) [61]. En réponse à un faisceau lumineux ou un bombardement d'électrons de grande énergie, supérieur à l'énergie seuil ($E \geq 3.37$ eV), le ZnO produit des photons dans le spectre UV (λ situé entre 360 et 380 nm) ainsi que dans le spectre visible (rayonnement de couleur verte avec une longueur d'onde proche de λ entre 405 et 600 nm) à température ambiante [57].

Cette propriété optique est particulièrement importante, car un électron de la bande de conduction peut se désexciter en produisant un photon. Par conséquent, un électron libre dans la bande de conduction peut se produire si son énergie dépasse celle du gap, ce qui laisse un trou dans la bande de valence.

L'interaction entre ces deux particules crée une quasi-particule unique appelée exciton, dont l'énergie de liaison est estimée à 60 meV. Cette énergie correspond à trois fois l'énergie d'activation thermique KT à $T = 300$ K, soit environ 26 meV. Cela montre que la température ne provoquera pas l'anéantissement de l'exciton [57].

I.2.5 Propriétés piézoélectriques

Le ZnO est un matériau semi-conducteur doté de propriétés piézoélectriques remarquables, qui lui confèrent un rôle crucial dans de nombreuses applications technologiques. La piézoélectricité est une propriété physique où un matériau génère une polarisation électrique lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique, et inversement, il subit une déformation mécanique lorsqu'un champ électrique externe lui est appliqué.

Cette dualité est exploitée dans diverses applications, allant des capteurs aux actionneurs en passant par les dispositifs d'énergie renouvelable [58].

Les propriétés piézoélectriques du ZnO trouvent leur origine dans sa structure cristalline hexagonale de type wurtzite. Les atomes de zinc (Zn) et d'oxygène (O) sont arrangés en tétraèdres non centrosymétriques, ce qui signifie que le centre de charge positif (provenant des cations Zn) ne coïncide pas avec le centre de charge négatif (provenant des anions O).

Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée, cette asymétrie structurelle provoque un décalage des centres de charge, générant ainsi une polarisation électrique spontanée alignée

avec l'axe c du cristal. Ce phénomène crée une disparité de potentiel électrique entre les faces opposées du cristal, qui peut être mesurée et utilisée dans des dispositifs piézoélectriques [58].

Inversement, lorsque le ZnO est soumis à un champ électrique externe, les ions zinc et oxygène se déplacent sous l'effet des forces électrostatiques. Ce déplacement ionique engendre une déformation mécanique du cristal, qui peut être exploitée pour convertir un signal électrique en mouvement mécanique précis. Ce couplage électromécanique fait du ZnO l'un des matériaux piézoélectriques les plus performants parmi les semi-conducteurs, avec une constante diélectrique relative de $\epsilon_r = 8.75$ [58].

Le ZnO se distingue par son effet piézoélectrique particulièrement élevé, le rendant idéal pour de nombreuses applications pratiques, notamment [58] :

- **Capteurs et actionneurs** : Les propriétés piézoélectriques du ZnO permettent la conversion des signaux mécaniques en signaux électriques, et inversement. Ces caractéristiques sont particulièrement utiles dans les microsystèmes électromécaniques (MEMS) et les nanodispositifs mécaniques (NEMS).
- **Générateurs d'énergie piézoélectrique** : Le ZnO est utilisé pour développer des nanogénérateurs capables de transformer l'énergie mécanique (par exemple, les vibrations ou les mouvements humains) en énergie électrique. Ces dispositifs contribuent au développement de technologies portables et durables.
- **Systèmes de détection avancés** : Grâce à sa sensibilité élevée, le ZnO est intégré dans des dispositifs de détection permettant de mesurer la pression, la tension et d'autres variables mécaniques. Ces applications sont particulièrement importantes dans les domaines biomédical et industriel.

I.3 Applications modernes des nanoparticules de ZnO

I.3.1 Dépollution des eaux usées

La pollution des ressources en eau représente une inquiétude mondiale majeure, en raison du rejet non réglementé de substances toxiques, notamment les polluants organiques (colorants, antibiotiques) et inorganiques (métaux lourds, ions métalliques) dans les eaux usées, résultat de l'industrialisation rapide et de la croissance urbaine non maîtrisée [62].

a. Classification des polluants des eaux usées

i) Polluants inorganiques : La contamination par des métaux lourds tels que le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'argent (Ag) et le cadmium (Cd) fait généralement référence à l'augmentation des niveaux totaux de métaux trouvés dans l'environnement à la suite d'apports anthropiques considérables et de leur présence à l'état de traces. Les concentrations présentes dans l'atmosphère, le sol et l'eau peuvent causer de graves problèmes pour les organismes vivants .

En raison de leur grande solubilité dans les eaux, les métaux lourds peuvent être absorbés par les organismes vivants. Une fois ingérés, ces métaux peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et, si leur concentration dépasse les niveaux autorisés, provoquer des troubles de santé graves [63].

Le tableau I.2 présente le niveau maximal de contamination des métaux lourds les plus dangereux présents dans les effluents industriels .

Table I.2 : Niveau maximal de contamination par les métaux lourds [32].

Métal lourd	Effets toxiques	MCL (mg/L)
As	Troubles vasculaires, cancers de la peau	0.050
Cd	Fragilité osseuse, cancer rénal	0.010
Cr	Irritations gastro-intestinales, cancer du poumon	0.050
Cu	Troubles hépatiques, maladie de Wilson	0,250
Ni	Réactions allergiques cutanées, asthme	0.200
Zn	Asthénie, nausées, troubles gastro-intestinaux	0.800
Pb	Atteintes du système nerveux central, anémie	0.006
Hg	Atteintes neurologiques graves, tremblements	0.00003

Les chercheurs ont concentré leurs efforts sur le développement de nano-adsorbants, utilisant l'électronégativité des métaux et la surface de groupe hydroxyde des oxydes nano-matériaux pour éliminer ces contaminants par adsorption des nanoparticules métalliques [64]. Cette méthode est efficace et prometteuse pour réduire les effets toxiques des polluants.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) ont attiré une attention considérable en raison de leur biocompatibilité, de leur coût abordable, de leur durabilité à long terme, de leur stabilité, de leurs caractéristiques de surface, de leurs activités photocatalytiques, de leur non-toxicité et de leur puissante activité antibactérienne contre les microbes présents dans l'eau [65].

Al-Mur a développé des adsorbants naturels efficaces, abordables et écologiques pour éliminer le cadmium et les ions plomb à partir de solutions aqueuses en utilisant une méthode

innovante de biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO -NPs) extraites de feuilles de mangrove. Les propriétés chimiques et physiques des ZnO -NPs ont été analysées par spectroscopie infrarouge (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés cinétiques et l'efficacité à l'équilibre de l'adsorption de certains ions métalliques (Cd^{2+} et Pb^{2+}) dans des conditions discontinues ont été étudiées, avec des efficacités d'élimination de 61.29% et 89.18% pour Cd^{2+} et Pb^{2+} respectivement [66].

Anh Thi et al. ont synthétisé des nanoparticules de ZnO sous forme de tiges avec un diamètre de 75 nm. Ces nanoparticules ont efficacement éliminé les ions de métaux lourds tels que Cu , Ag et Pb avec une efficacité supérieure à 85% sous une exposition de 1 heure à la lumière UV. L'élimination des ions de métaux lourds s'est faite sous forme de métaux ou d'oxydes métalliques par un mécanisme d'adsorption par les ZnO NPs [8]. Les ZnO NPs étaient chargées négativement, principalement en raison des groupes OH présents pendant le processus de croissance. Ces groupes OH sont devenus les sites d'adsorption actifs. Comme l'illustre la Figure I.10, le cation métallique dans la solution aqueuse réagit avec les groupes OH pour former une couche mince à la surface des nanoparticules de ZnO .

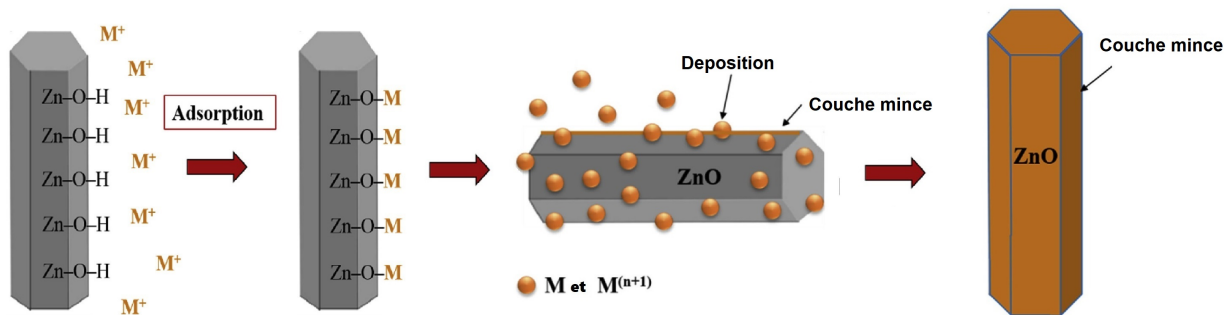


Figure I.10 : Mécanismes d'élimination des ions de métaux lourds par adsorption à l'aide de ZnO NPs [8].

ii) Polluants organiques : En raison de l'utilisation de colorants dans l'industrie et de leur impact nocif sur la santé humaine et l'environnement, la plupart des colorants sont toxiques et peuvent provoquer des effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Ils peuvent aussi nuire aux humains en causant des dommages au cerveau, au système nerveux central et au système reproducteur.

La concentration de 1 ppm de colorant dans l'eau potable pourrait la rendre dangereuse pour la consommation humaine. L'utilisation intensive de colorants dans diverses industries, telles que le textile, les cosmétiques, l'alimentation et la fabrication de papier, a entraîné une

augmentation significative de leur rejet dans l'environnement.

Ces substances, bien que essentielles à certaines applications industrielles, sont souvent associées à des impacts nocifs sur la santé humaine et les écosystèmes. En effet, de nombreux colorants synthétiques sont toxiques et présentent des propriétés cancérigènes, mutagènes et tératogènes.

Leur persistance dans l'environnement, combinée à leur résistance à la dégradation naturelle, amplifie leur dangerosité [67].

Sur le plan sanitaire, l'exposition humaine aux colorants, notamment à travers l'eau contaminée, peut avoir des conséquences graves. Même à de faibles concentrations, certains colorants sont capables de provoquer des dommages irréversibles au cerveau, au système nerveux central et au système reproducteur.

Des études toxicologiques ont démontré que la présence d'une concentration aussi faible que 1 ppm (partie par million) de colorant dans l'eau potable peut suffire à rendre cette dernière impropre à la consommation humaine, augmentant ainsi le risque de maladies chroniques et aiguës.

Au-delà des effets directs sur la santé humaine, les colorants déversés dans l'environnement perturbent également les écosystèmes aquatiques. Leur forte solubilité dans l'eau et leur capacité à absorber la lumière limitent la pénétration de cette dernière dans les plans d'eau, perturbant les processus photosynthétiques des organismes aquatiques.

Cela conduit à une diminution de la production d'oxygène dissous et menace la survie de nombreuses espèces [9].

Le bleu de méthylène (BM) Le bleu de méthylène, ou bleu basique, est un colorant cationique basique et hétérocyclique. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3SCl$, comme représenté dans la structure chimique de la Figure I.11, avec une masse moléculaire de 373.9 g/mol et une longueur d'onde maximale de 665 nm.

Ce colorant, qui est largement utilisé en médecine clinique en tant que colorant, indicateur et agent antibactérien, trouve également de nombreuses applications dans d'autres secteurs tels que le textile, le caoutchouc, les plastiques, le cuir, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et alimentaires.

Les résidus de méthylbenzène, également connu sous le nom de MB, peuvent être présents dans les effluents industriels provenant des activités où cette substance est utilisée [68]. Il est associé à des risques de cancer, de mutations, d'anémie hémolytique, d'hyperbilirubinémie et

d'échec chromosomique [9].

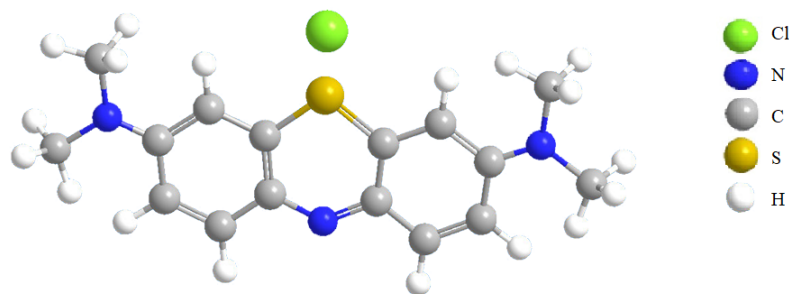


Figure I.11 : Structure chimique du colorant bleu de méthylène [9].

Le Cristal violet (CV) Le cristal violet est un colorant cationique couramment utilisé comme agent de coloration en biologie. Il appartient à la famille des colorants triphénylméthane, regroupant des composés organiques intensément colorés. Également appelé chlorure de pararosaniline hexaméthylée, ce colorant basique possède la formule moléculaire $C_{25}H_{30}N_3Cl$, comme illustré dans la structure chimique de la Figure I.12.

Le cristal violet se caractérise par sa couleur bleu-violet, une température de fusion de 205 °C et une température de congélation de 40 °C. Il est hautement soluble dans l'éthanol (13.78 %) mais présente une solubilité relativement faible dans l'eau (1.68 %) [69].

Ce colorant présente une stabilité chimique remarquable, cependant il convient de noter qu'il peut réagir de manière incompatible avec des oxydants puissants ainsi qu'avec des acides forts. Du fait de sa nature inflammable, il présente également une sensibilité à l'exposition à la lumière. La structure moléculaire du colorant change en fonction du pH et de la température de l'environnement dans lequel il se trouve. Cette propriété lui confère un caractère d'indicateur acido-basique polyvalent très utile, en plus d'en faire un colorant de haute qualité [70]. Cependant, il est important de souligner que l'utilisation du cristal violet peut comporter des risques pour la santé des individus qui y sont exposés. Lorsqu'on est exposé à ce produit, il peut provoquer une sensation d'irritation au niveau des yeux. De plus, il peut augmenter la sensibilité à la lumière, ce qui peut potentiellement endommager de manière permanente la cornée et la conjonctive. Ce produit présente un haut degré de toxicité pour les cellules des mammifères. En cas d'absorption cutanée excessive, il peut non seulement entraîner des irritations cutanées, mais aussi causer des troubles gastro-intestinaux. Dans des situations exceptionnelles et graves, une exposition prolongée à certains agents chimiques ou toxiques peut provoquer des troubles respiratoires et affecter le fonctionnement des reins [71].

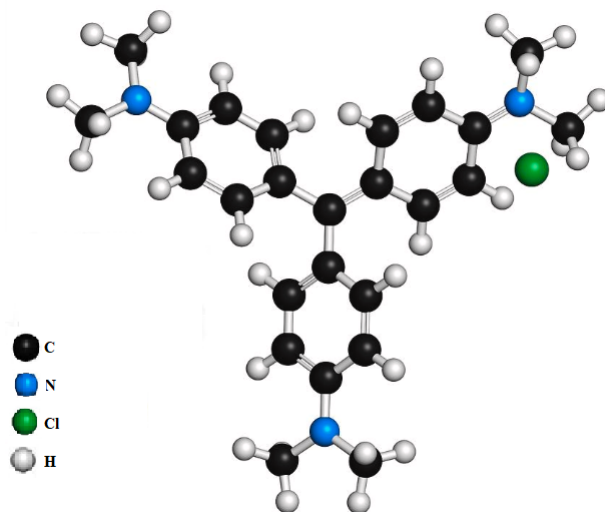


Figure I.12 : Structure chimique du colorant Cristal Violet.

La Rhodamine B (Rh-B) La Rhodamine B (Rh-B), appartenant à la famille des colorants xanthènes, possède la formule moléculaire $C_{19}H_{18}ClN_3O_5S$, comme représenté dans la structure chimique de la Figure I.13. Ce colorant se présente sous une couleur variant du rose au rouge foncé dans des solutions aqueuses, selon sa concentration. Le Rh-B est couramment utilisé dans de nombreuses industries, notamment les textiles, les plastiques, l'agroalimentaire et la pharmaceutique.

Grâce à sa couleur vive et à sa structure chimique, il est également employé dans des applications industrielles telles que les colorants, les lasers et les traceurs fluorescents. Sa structure chimique, basée sur un squelette xanthène, comporte une partie xanthène conjuguée avec un cycle aromatique, ainsi que plusieurs groupes fonctionnels, notamment $-COOH$, $-Cl$, $-N$ et $-S$ [72].

Bien que généralement considéré comme sûr dans des conditions normales d'utilisation, le Rh-B présente des risques potentiels pour la santé. Il peut être nocif en cas d'ingestion, d'inhalation ou de contact cutané prolongé. Pour les travailleurs manipulant ce colorant dans des environnements industriels, l'utilisation d'équipements de protection individuelle tels que des gants et des masques est essentielle. Les consommateurs doivent également être vigilants quant à une exposition prolongée à des produits contenant du Rh-B.

Les recherches sur les impacts toxicologiques de ce colorant doivent être intensifiées afin de garantir une utilisation sûre, notamment dans des articles de consommation de plus en plus répandus [73]. Les colorants jouent un rôle essentiel dans plusieurs industries, leur impact environnemental et sanitaire exige une gestion rigoureuse. La transition vers des colorants

écologiques, associés à des technologies avancées de traitement des eaux usées, est cruciale pour atténuer ces risques tout en soutenant des pratiques industrielles plus durables.

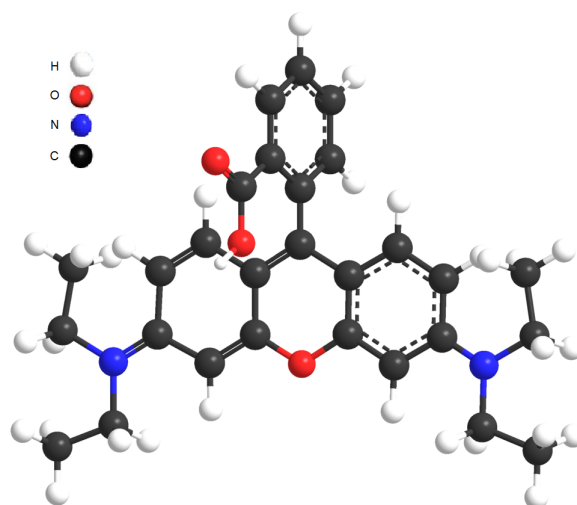


Figure I.13 : Structure chimique du colorant Rhodamine B.

Ampicilline L'ampicilline est un antibiotique semi-synthétique appartenant au groupe des pénicillines, largement utilisé pour traiter les infections bactériennes. Sa formule moléculaire est $C_{16}H_{19}N_3O_4S$, comme illustré dans la Figure I.14. L'ampicilline est un antibiotique à large spectre appartenant à la classe des β -lactamines. Elle agit en inhibant la synthèse de la paroi cellulaire des bactéries, un mécanisme essentiel à leur survie. L'ampicilline est particulièrement efficace contre les bactéries à Gram positif telles que *Staphylococcus aureus* et *Enterococcus faecalis*, ainsi que contre certaines bactéries à Gram négatif comme *Escherichia coli* [74]. Par ailleurs, une attention particulière est accordée aux impacts de l'utilisation abusive des antibiotiques. Les conséquences sanitaires associées à une telle utilisation sont discutées, et des recommandations pratiques sont proposées pour promouvoir une gestion stratégique et raisonnée des antibiotiques, y compris ceux à base de pénicilline. Ces recommandations visent à limiter l'émergence de résistances bactériennes tout en préservant l'efficacité thérapeutique des antibiotiques [74].

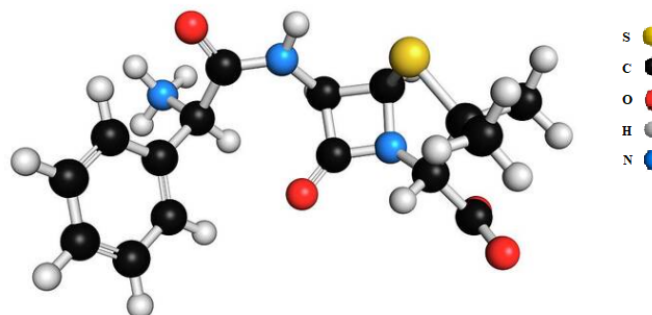


Figure I.14 : Structure chimique de l'ampicilline.

b. Traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées représente un défi environnemental essentiel en raison de l'augmentation de la pollution causée par les activités humaines. Ces eaux, qu'elles proviennent de l'industrie ou des zones urbaines, renferment une grande diversité de polluants organiques et inorganiques, ce qui requiert la mise en place de solutions de traitement efficaces et pérennes. Dans ce cadre, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) se révèlent être des catalyseurs prometteurs en raison de leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles et de leur aptitude à éliminer différents polluants par le biais de mécanismes d'adsorption ou de photocatalyse. En raison de leur nanostructure et de leur large bande interdite, les nanoparticules de ZnO ont la capacité de traiter de manière efficace des effluents complexes, ce qui permet de contribuer à la dépollution des eaux provenant à la fois des procédés industriels et des eaux usées domestiques.

i) Traitement des eaux industrielles Le traitement des eaux industrielles constitue un enjeu majeur dans la gestion durable des ressources hydriques. Les effluents issus des processus industriels contiennent une grande variété de polluants, tels que les colorants synthétiques, les métaux lourds, ainsi que divers composés organiques persistants. Parmi les solutions émergentes pour l'assainissement de ces eaux contaminées, l'utilisation des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) se distingue par leur efficacité photocatalytique. Sous irradiation lumineuse, ces nanoparticules sont capables de générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS), qui dégradent les contaminants organiques en sous-produits moins toxiques, contribuant ainsi à la purification de l'eau [75].

Par ailleurs, les recherches actuelles s'orientent vers l'optimisation de ces nanocatalyseurs en améliorant leur stabilité, en réduisant leur toxicité potentielle pour les organismes aquatiques, et en développant des stratégies de régénération pour prolonger leur durée d'utilisation. Ainsi, l'intégration des ZnO NPs dans les procédés de traitement des eaux usées industrielles représente non seulement une avancée technologique notable, mais également une réponse innovante et durable aux défis environnementaux contemporains [76].

ii) Traitement des eaux urbaines Le traitement des eaux usées urbaines constitue un enjeu majeur dans la gestion durable des ressources hydriques, en particulier dans les zones à forte densité de population. Ces effluents renferment divers polluants, notamment des co-

lorants organiques, dont l'élimination est essentielle avant leur rejet dans le milieu naturel. Parmi les approches émergentes, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) se distingue par son efficacité et son potentiel d'adaptation à grande échelle.

Les ZnO NPs présentent des propriétés photocatalytiques remarquables, leur permettant de dégrader un large éventail de composés organiques sous l'exposition à la lumière, en particulier UV. Cela en fait des agents prometteurs pour l'élimination des colorants présents dans les rejets urbains. Leur intégration dans des dispositifs de traitement peut prendre plusieurs formes, notamment sous forme de membranes filtrantes enrichies en ZnO, qui assurent à la fois la séparation physique des solides et la dégradation chimique des polluants dissous. Le passage des eaux usées à travers ces membranes permet ainsi une réduction significative de la charge polluante en amont des étapes de traitement secondaire telles que la biofiltration ou l'osmose inverse [77].

Cette approche s'inscrit dans une stratégie de traitement plus durable, combinant efficacité, compacité et limitation des impacts environnementaux associés aux rejets urbains.

Les études récentes indiquent que l'intégration de ZnO NPs dans les systèmes de traitement peut permettre d'atteindre des taux d'élimination des colorants supérieurs à 90%. En outre, leur coût de production relativement faible, leur stabilité chimique et leur potentiel de biodégradabilité en font des matériaux adaptés à des applications à grande échelle.

I.3.2 Activité antibactérienne

Depuis le 20^{ème} siècle, les antibiotiques sont utilisés en tant qu'agents antibactériens pour lutter contre les infections provoquées par des bactéries. Malgré leur efficacité pendant de nombreuses années, leur abus a engendré des infections résistantes aux antibiotiques.

La croissance de cette résistance chez les bactéries représente une menace globale pour l'homme et les animaux, en particulier dans les pays en développement, où elle entraîne des centaines de milliers de décès chaque année.

Il devient donc impératif d'élaborer des antibiotiques économiques, sûrs et capables de prévenir les infections résistantes. Parmi les méthodes recommandées pour lutter contre ces infections, l'emploi de nanoparticules comme agents antibactériens non conventionnels a montré un grand potentiel.

Les nanoparticules de ZnO, en particulier, ont démontré une excellente capacité antibactérienne [78]. Pour évaluer quantitativement l'activité antibactérienne in vitro des nano-

particules de ZnO, plusieurs techniques sont fréquemment utilisées, notamment la dilution en milieu gélosé, la dilution dans un bouillon, et la diffusion en disque. L'approche de diffusion par disque ou par puits d'agar consiste à inoculer des plaques de pétri contenant une quantité standardisée de bactéries.

On y ajoute ensuite une quantité précise de l'agent antibactérien et l'on observe l'inhibition de la croissance bactérienne, qui se manifeste par des zones d'inhibition. Ces zones peuvent être mesurées en fonction de leur diamètre en mm [79].

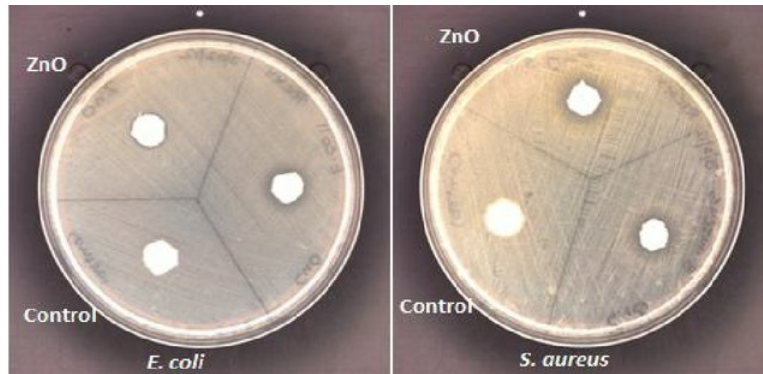


Figure I.15 : Zone d'inhibition contre les bactéries *E. coli* et *S. aureus* testées par la méthode de diffusion en disque, traitées par des nanoparticules de ZnO [10].

Cinq mécanismes antibactériens des nanoparticules de ZnO ont été proposés : la génération de réactifs dérivés de l'oxygène par activité photocatalytique, l'induction de stress oxydatif, l'attachement des nanoparticules aux parois cellulaires des bactéries, la libération d'ions Zn^{2+} et la génotoxicité [80].

La production de réactifs dérivés de l'oxygène (ROS) en présence de lumière est le mécanisme le plus couramment observé. Ce processus est similaire à la photocatalyse, où les radicaux hydroxyles et superoxydes interagissent avec la surface des cellules, détruisant ainsi la membrane cellulaire. Le peroxyde d'hydrogène pénètre dans les cellules, causant des dommages à l'ADN et aux protéines, ce qui mène à la mort des bactéries .

Cependant, une étude de Jiang et al. a rapporté que les radicaux hydroxyles, plutôt que les superoxydes ou le peroxyde d'hydrogène, sont responsables de la mort des cellules bactériennes en raison de leur réactivité plus élevée [81]. D'autres études ont également rapporté l'induction de stress oxydatif par la génération de ROS en l'absence de lumière. Des défauts à la surface des NPs de ZnO peuvent agir comme sites de génération de ROS, entraînant la destruction des membranes cellulaires des bactéries, bien que ce mécanisme soit généralement moins efficace que la génération photocatalytique de ROS .

Le troisième mécanisme proposé implique l'interaction physique des NPs de ZnO avec les bactéries, déstabilisant leur membrane cellulaire. Les NPs de ZnO, chargées positivement, interagissent électrostatiquement avec les cellules bactériennes chargées négativement, augmentant la perméabilité de la membrane. Cela permet aux NPs de pénétrer dans la cellule et d'inhiber les réactions métaboliques, entraînant la mort cellulaire .

Un autre mécanisme implique la libération d'ions Zn^{2+} à partir de la dissolution des NPs de ZnO. Ces ions peuvent interagir avec la surface bactérienne, augmentant la perméabilité de la membrane et permettant aux ions de pénétrer dans la cellule, inhibant ainsi diverses fonctions cellulaires, telles que la glycolyse, le transport des protons et la tolérance à l'acide [82].

Enfin, la génotoxicité peut résulter de l'interaction des ions métalliques avec les protéines et les résidus phosphoriques de l'ADN bactérien, inhibant ainsi des processus tels que la réplication et la division cellulaire [80].

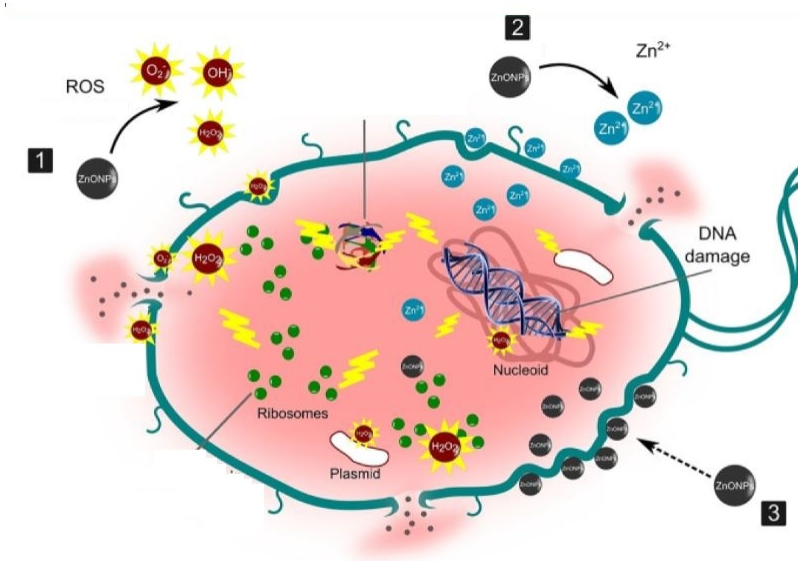


Figure I.16 : Mécanismes antibactériens des NPs de ZnO [11].

I.3.3 Cosmétique

Le ZnO est couramment utilisé dans l'industrie cosmétique, notamment dans les écrans solaires, en raison de sa transparence et de ses propriétés protectrices contre les rayons ultraviolets (UV). En tant qu'ingrédient minéral, le ZnO agit comme une barrière physique qui réfléchit, disperse et absorbe les radiations UV, empêchant ainsi leur pénétration dans les couches profondes de la peau.

Ce mécanisme aide à prévenir les dommages cutanés, tels que les coups de soleil, le vieillissement prématuré de la peau et le risque accru de cancer de la peau. Par ailleurs, le ZnO est reconnu pour ses propriétés apaisantes et anti-inflammatoires, ce qui en fait un composant précieux pour les produits destinés aux peaux sensibles ou irritées [83].

Le rayonnement ultraviolet émis par le soleil peut être divisé en trois catégories principales :

- **UV-A (320–400 nm)** : Ces rayons représentent environ 95% du rayonnement UV atteignant la surface terrestre. Ils pénètrent profondément dans le derme et sont associés au vieillissement de la peau (photo-vieillessement), ainsi qu'à des risques accrus de cancer de la peau.
- **UV-B (290–320 nm)** : Bien que représentant seulement 5% du rayonnement UV total, ces rayons sont plus énergétiques que les UV-A et causent principalement les coups de soleil et les dommages directs à l'ADN.
- **UV-C (250–290 nm)** : Ce rayonnement, bien que le plus nocif, est complètement absorbé par la couche d'ozone stratosphérique et n'atteint pas la surface terrestre.

Les nanoparticules de ZnO se distinguent par leur capacité exceptionnelle à bloquer les rayons UV-A et UV-B. Les particules de ZnO dont la taille est supérieure à 20 nm présentent une meilleure dispersion dans les formulations cosmétiques, réduisant l'effet de "film blanc" sur la peau, ce qui les rend idéales pour une application esthétique. Elles agissent en absorbant une partie des UV-B et en dispersant les UV-A, offrant ainsi une protection à large spectre. En outre, grâce à leur taille nanométrique, elles forment un film uniforme à la surface de la peau, maximisant l'efficacité de la protection tout en minimisant l'irritation cutanée [84].

De plus, les écrans solaires contenant du ZnO offrent des avantages supplémentaires par rapport aux filtres chimiques classiques :

- **Stabilité chimique** : Contrairement aux filtres chimiques qui peuvent se dégrader sous l'exposition prolongée aux UV, le ZnO reste stable et maintient ses propriétés protectrices.
- **Hypoallergénique** : Le ZnO est bien toléré par la plupart des types de peau, y compris les peaux sensibles ou sujettes aux allergies.
- **Impact environnemental** : Le ZnO est considéré comme plus respectueux de l'environnement par rapport aux filtres chimiques qui peuvent nuire aux écosystèmes marins,

en particulier aux coraux.

En raison de ces propriétés, le ZnO est largement utilisé dans des formulations avancées d'écrans solaires, de crèmes hydratantes et de produits après-soleil. Ces produits tirent parti de la capacité du ZnO à combiner protection, efficacité cosmétique et bénéfices pour la santé de la peau, consolidant ainsi son rôle essentiel dans l'industrie cosmétique moderne.

I.3.4 Agriculture

L'interaction des nanoparticules (NPs) avec les plantes entraîne divers changements morphologiques, physiologiques et biochimiques, qui dépendent fortement des propriétés intrinsèques des NPs. Ces propriétés incluent leur composition chimique, leur taille, leur morphologie, leur réactivité de surface et leur biodisponibilité. Les mécanismes exacts d'interaction varient selon les types de nanoparticules et les espèces végétales concernées.

Une meilleure compréhension de ces interactions est essentielle pour exploiter le potentiel des nanoparticules dans l'agriculture durable [85]. Dans les systèmes agricoles traditionnels, les engrais conventionnels sont largement utilisés pour augmenter les rendements des cultures et répondre aux besoins croissants d'une population mondiale en pleine expansion.

Cependant, ces engrais présentent des limitations significatives : une grande partie des nutriments appliqués n'est pas absorbée par les plantes en raison de phénomènes tels que le lessivage, la photolyse, l'hydrolyse, et la dégradation microbienne.

Ces pertes non seulement réduisent l'efficacité des engrais, mais contribuent également à la pollution environnementale, notamment à l'eutrophisation des masses d'eau. Ainsi, il est impératif de développer des approches novatrices, telles que l'utilisation de la nanotechnologie, pour améliorer l'efficacité de la délivrance des nutriments et optimiser le rendement des cultures.

Parmi les différentes nanoparticules étudiées, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) ont démontré un impact positif significatif sur les cultures végétales. Diverses études ont évalué leurs effets bénéfiques, notamment sur la germination des graines, le développement des racines et des tiges, la synthèse de pigments chlorophylliens, et les concentrations en sucres et protéines.

Les ZnO NPs favorisent également l'activation d'enzymes antioxydantes telles que la superoxyde dismutase (SOD), la catalase (CAT), et la peroxydase (POD), qui protègent les plantes contre le stress oxydatif [86].

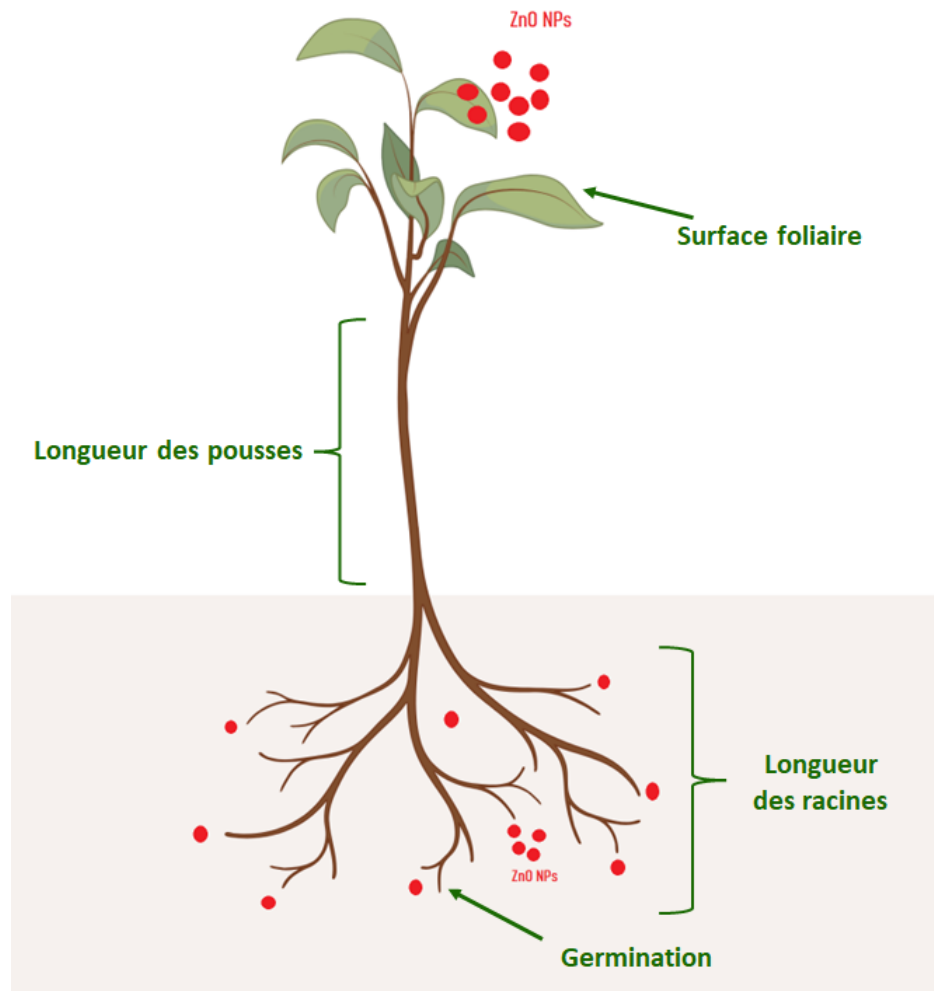


Figure I.17 : Impacts des nanoparticules de ZnO sur la croissance et le métabolisme des plantes [12].

Dans une étude menée par Prasad et al., l'effet des ZnO NPs sur *Arachis hypogea* (arachide) a été évalué à différentes concentrations (25 nm, 100–1000 ppm). Les résultats montrent que les ZnO NPs à une concentration optimale de 1000 ppm ont considérablement amélioré plusieurs paramètres de croissance, notamment :

- **Germination des graines :** Les NPs ont accéléré le taux de germination, favorisant un établissement précoce des plants.
- **Croissance des semis et vigueur :** Une augmentation de l'indice de vigueur a été observée, associée à une croissance accrue des tiges et des racines.
- **Contenu en chlorophylle :** Une amélioration significative des pigments chlorophylliens a été mesurée, augmentant l'efficacité de la photosynthèse.
- **Floraison et rendement en gousses :** Les plantes traitées ont montré une floraison précoce et une augmentation du rendement final en gousses.

Les résultats suggèrent que l'application de ZnO NPs peut non seulement améliorer la disponibilité des nutriments pour les plantes, mais également renforcer leur tolérance au stress abiotique, comme la sécheresse et les variations de température.

Ces bénéfices peuvent être attribués à l'amélioration de l'absorption des nutriments et à l'activation des mécanismes antioxydants. Cependant, bien que les effets bénéfiques soient prometteurs, des études supplémentaires sont nécessaires pour évaluer les impacts à long terme des ZnO NPs sur l'environnement et la santé humaine [12].

L'utilisation de nanoparticules, en particulier les ZnO NPs, représente une avancée significative dans le domaine de l'agriculture moderne. Elles offrent un moyen efficace et durable d'améliorer les rendements des cultures tout en réduisant les impacts négatifs des engrais conventionnels. Ces avancées pourraient jouer un rôle clé dans le développement de systèmes agricoles plus respectueux de l'environnement [86].

I.3.5 Production d'hydrogène vert

La production d'hydrogène par photocatalyse à l'aide de photocatalyseurs à base de ZnO représente une approche innovante et durable dans le cadre de l'énergie propre. Le ZnO se distingue par ses propriétés photocatalytiques, qui lui permettent de générer des électrons et des trous sous irradiation lumineuse, facilitant ainsi des réactions de dissociation de l'eau. Ce processus se déroule en plusieurs étapes clés.

Lors de l'interaction de la lumière avec le système, les étapes suivantes sont déclenchées : La première étape implique l'absorption de la lumière et la génération de porteurs de charge. Ensuite, les porteurs de charge se déplacent de l'intérieur du photocatalyseur vers sa surface. Enfin, il y a une réaction chimique entre l'eau et les porteurs de charge générés par la lumière.

Dans un système photocatalytique particulière, l'eau est captée à la surface d'un photocatalyseur. Suite à la seconde étape, lors de la génération de porteurs de charge à la surface, une réaction chimique redox se produit, entraînant la décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène (équations I.11 et I.11), tel qu'indiqué dans Figure I.18 [87].





L'avancement dans la recherche des photocatalyseurs à base de ZnO ouvre la voie à des systèmes énergétiques plus durables, permettant de répondre à la demande croissante en hydrogène tout en minimisant l'impact environnemental des méthodes conventionnelles de production d'hydrogène [88].

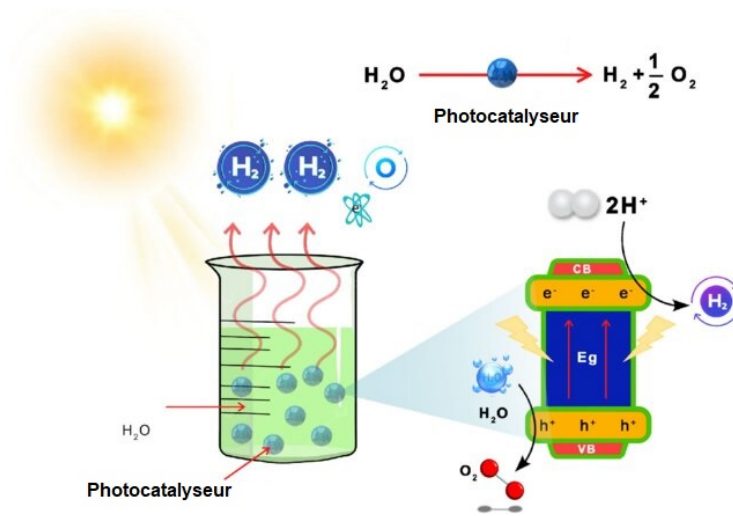


Figure I.18 : Mécanisme de production photocatalytique d'hydrogène [13].

I.4 Impact environnemental des nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) sont de plus en plus utilisées dans divers domaines, notamment en raison de leurs propriétés photocatalytiques et de leur efficacité dans le traitement des eaux usées. Toutefois, cette utilisation croissante soulève d'importantes préoccupations quant à leur impact environnemental, en particulier en ce qui concerne leur toxicité pour les organismes aquatiques et les réglementations encadrant leur usage [89].

En réponse à ces préoccupations, la réglementation relative à l'utilisation des nanoparticules de ZnO est en cours de renforcement dans de nombreuses régions. Les agences environnementales s'efforcent d'élaborer des lignes directrices visant à évaluer les risques associés à ces substances, afin de promouvoir une utilisation responsable et durable. Des essais toxicologiques rigoureux sont souvent requis pour garantir la sécurité des nanoparticules avant leur mise sur le marché, incluant non seulement des évaluations de leur toxicité directe, mais aussi des études sur leurs effets une fois dispersées dans l'environnement aquatique [90].

I.4.1 Toxicité pour les organismes aquatiques

La toxicité des nanoparticules de ZnO pour les organismes aquatiques constitue un sujet de préoccupation majeur. De nombreuses études ont mis en évidence leurs effets nocifs sur diverses espèces, notamment les algues, les crustacés et les poissons. L'exposition à ces nanoparticules peut entraîner des altérations morphologiques et physiologiques, perturbant ainsi les chaînes trophiques aquatiques. En fonction de leur taille, de leur forme et de leur concentration, les nanoparticules de ZnO peuvent induire des effets variés. Par exemple, à des concentrations élevées, elles peuvent provoquer un stress oxydatif au niveau cellulaire, entraînant la mort cellulaire ou des anomalies du développement [91].

Cette toxicité pourrait également avoir des répercussions à long terme sur la biodiversité aquatique et l'équilibre des écosystèmes. Les mécanismes d'action impliqués dans la toxicité du ZnO reposent principalement sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), responsables de déséquilibres enzymatiques, de dégradations membranaires et de perturbations des processus métaboliques fondamentaux. La biodisponibilité de ces nanoparticules joue également un rôle clé dans leur toxicité : leur interaction avec les composants du milieu aquatique, tels que les matières en suspension et les biofilms, peut moduler leur concentration effective et leur activité biologique [90].

À mesure que les réglementations encadrant l'usage des nanoparticules se renforcent, il devient essentiel de mener des recherches approfondies visant à évaluer à la fois la toxicité immédiate et les effets à long terme sur les réseaux trophiques aquatiques et l'intégrité des habitats. Les résultats issus de ces travaux permettront de guider les stratégies de gestion et de réduction des risques liés à l'utilisation des nanoparticules de ZnO dans différents secteurs industriels, tout en assurant la protection de la vie aquatique et la préservation des ressources hydriques [91].

I.4.2 Réglementation et sécurité

La réglementation relative aux nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) constitue un enjeu central face aux préoccupations croissantes en matière d'environnement et de santé publique. Bien que le ZnO soit largement reconnu pour ses propriétés antimicrobiennes et ses nombreuses applications industrielles, l'utilisation de ses formes nanométriques suscite des interrogations quant à leur innocuité, en raison de leur potentiel toxicologique.

Des organismes tels que l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) et l'En-

vironmental Protection Agency (EPA) aux États-Unis supervisent l'élaboration de cadres réglementaires visant à concilier progrès technologique et protection de l'environnement. Ces agences exigent notamment des données détaillées sur la toxicité, le comportement environnemental, la biodisponibilité et la persistance des nanoparticules, en particulier dans les écosystèmes aquatiques [92].

La transparence dans la communication des risques, ainsi que l'implication active des parties prenantes, jouent un rôle fondamental dans l'instauration d'une gouvernance efficace. Les entreprises utilisant ces matériaux doivent se conformer aux normes de sécurité en vigueur, tout en intégrant des recommandations spécifiques concernant la surveillance environnementale. Enfin, l'élaboration de protocoles clairs pour l'utilisation, la gestion et l'élimination sécurisée des nanoparticules de ZnO, associée à une régulation proactive, est indispensable afin d'assurer que les bénéfices technologiques ne compromettent ni la santé humaine, ni l'intégrité des écosystèmes aquatiques [93].

I.5 Conclusion

En conclusion, l'état de l'art concernant les nanoparticules d'oxyde de zinc met en évidence un matériau prometteur pour l'innovation dans de nombreux domaines, grâce à ses propriétés uniques et à son adaptabilité. L'intégration des nanoparticules de ZnO dans des applications pratiques présente un double défi : exploiter leurs propriétés bénéfiques tout en répondant aux préoccupations environnementales et de sécurité grâce à des pratiques de recherche et développement responsables. Les futures études visant à comprendre les implications à long terme de leur utilisation et à améliorer leurs performances fonctionnelles seront cruciales pour ouvrir la voie à un avenir durable, en veillant à ce que les avancées en nanotechnologie contribuent positivement à la santé humaine et à la préservation de l'environnement.

Méthode de synthèse, techniques de caractérisation et performance catalytique des ZnO NPs

L'étude des diverses méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO révèle leur importance croissante, en raison de leurs propriétés exceptionnelles et de la diversité des applications qu'elles couvrent. Parmi ces techniques, on distingue trois principales catégories : physiques, chimiques et biologiques.

Les méthodes physiques, telles que la déposition en phase vapeur (PVD), la pulvérisation laser et la condensation par jet de vapeur, permettent un contrôle précis de la taille, de la structure et de la morphologie des nanoparticules. Ces approches sont particulièrement adaptées pour la production de matériaux de haute pureté et d'une uniformité exceptionnelle. Par exemple, la méthode PVD est fréquemment utilisée pour la déposition de couches minces de ZnO, permettant non seulement de maîtriser la cristallinité du matériau, mais aussi de contrôler finement la morphologie des nanoparticules, telles que la formation de structures hexagonales ou autres formes souhaitées à l'échelle nanométrique.

Les méthodes chimiques, telles que la précipitation, le sol-gel, la réduction chimique, ou encore la vaporisation chimique en phase vapeur (CVD), offrent également un contrôle rigoureux des propriétés physiques et chimiques des nanoparticules, telles que leur taille, leur forme et leur composition cristalline. La technique sol-gel, par exemple, est largement utilisée pour la synthèse du ZnO, permettant de contrôler de manière précise la taille des particules à l'échelle nanométrique. De même, la précipitation chimique est une méthode simple et rentable qui permet de produire du ZnO à faible coût, tout en offrant la possibilité de moduler la taille des nanoparticules en fonction des paramètres expérimentaux, comme la concentration des réactifs ou la température de réaction.

L'approche biologique, qui exploite des extraits végétaux ou des micro-organismes pour la synthèse des nanoparticules, gagne en popularité en raison de ses avantages écologiques et de sa faible toxicité. Les extraits de plantes, riches en métabolites secondaires tels que des polyphénols ou des flavonoïdes, jouent un rôle clé en tant qu'agents réducteurs et stabilisants dans la formation des nanoparticules. Cette méthode est particulièrement pertinente dans le cadre du développement durable, car elle réduit considérablement l'usage de produits chimiques toxiques et minimise l'empreinte environnementale. De plus, les nanoparticules produites par des voies biologiques tendent à posséder des propriétés uniques, comme une meilleure biocompatibilité et une activité antimicrobienne renforcée, ce qui les rend particulièrement adaptées pour des applications biomédicales, environnementales et agricoles.

L'analyse approfondie des techniques de caractérisation des nanoparticules de ZnO constitue également un aspect fondamental de cette étude. Les techniques telles que la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la Microscopie Électronique en Transmission (MET), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie UV-Visible et la Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) sont essentielles pour évaluer les caractéristiques physiques, chimiques et morphologiques des nanoparticules synthétisées. Par exemple, la MEB permet d'étudier en détail la morphologie, la taille et la dispersion des nanoparticules, la DRX fournit des informations sur leur structure cristalline et leur ordre atomique, tandis que la DDL permet de mesurer leur taille en solution et d'analyser leur distribution granulométrique. Ces outils sont cruciaux pour garantir la qualité des nanoparticules et valider la reproductibilité des synthèses.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, deux grandes approches sont souvent utilisées : l'adsorption sur matériaux nanostructurés et la dégradation photocatalytique. Le ZnO, grâce à ses propriétés optoélectroniques remarquables et à son activité sous irradiation UV ou solaire, est l'un des photocatalyseurs les plus prometteurs pour dégrader divers polluants organiques. La performance photocatalytique du ZnO peut significativement être améliorée par plusieurs stratégies, notamment le dopage par des métaux ou non-métaux, la formation de nanocomposites, ou encore le contrôle de la morphologie et plusieurs facteurs expérimentaux tels que le pH, la concentration du catalyseur, la durée d'irradiation et l'intensité lumineuse. Ces approches contribuent à accroître la réactivité du ZnO.

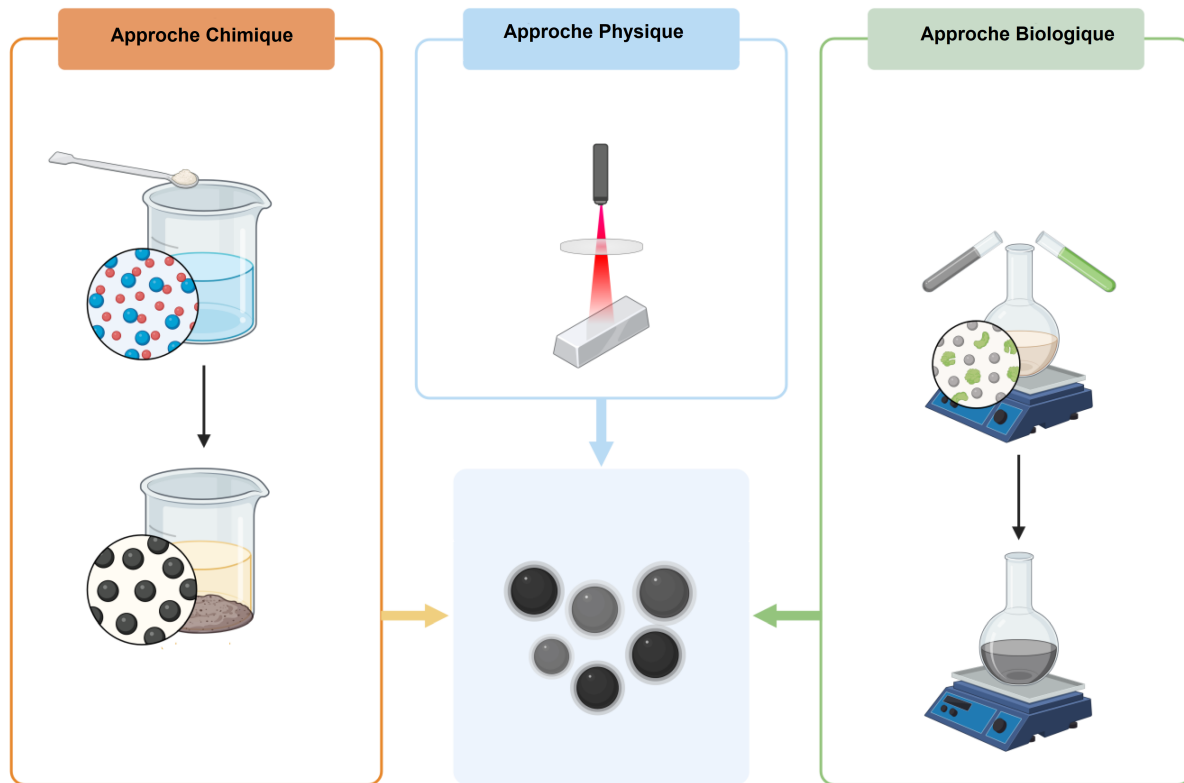


Figure II.1 : Méthodes de synthèse des nanoparticules.

II.1 Méthodes conventionnelles de synthèse des nanoparticules de ZnO

Il est possible de produire des nanoparticules de dioxyde de zinc (ZnO-NPs) en ayant recours à diverses techniques de fabrication. Le choix de la méthode à utiliser pour produire des nanoparticules dépend en grande partie de l'application pour laquelle elles sont destinées. En effet, différentes techniques permettent d'obtenir des particules présentant des morphologies et des tailles variées [94].

Le principal défi en nanotechnologie réside dans la fabrication de nanostructures optimisées pour différentes applications et issues de divers matériaux. En général, deux grandes classes d'approches sont utilisées pour produire des nanostructures : les approches "de haut en bas" (top-down) et "de bas en haut" (bottom-up), nous allons aborder de manière succincte quelques techniques physiques, chimiques et biologiques essentielles utilisées pour la préparation et l'obtention de nanoparticules de ZnO. En ajustant finement les différents paramètres de synthèse tels que la température, la pression, le pH ou la concentration des réactifs [95].

II.1.1 Approches physiques de synthèse

Les approches physiques consistent à réduire les matériaux en vrac à l'échelle nanométrique par des méthodes destructives, telles que le broyage à billes, l'ablation laser, la pulvérisation ou la décomposition thermique. Les matériaux en vrac sont transformés mécaniquement en poudre, avant d'obtenir le produit final.

a. Broyage mécanique

Le broyage mécanique, également connu sous le nom de broyage à billes, est une méthode en phase solide largement utilisée pour la synthèse de nanoparticules. Cette technique permet de réduire mécaniquement la taille des particules ou de fragmenter des matériaux sans nécessiter de traitement thermique à haute température. Son principe repose sur la répétition de fractures, de soudures à froid et de resoudures des particules sous l'effet d'impacts énergétiques.

Ce procédé conduit à la formation de nanoparticules à l'échelle nanométrique, caractérisées par des propriétés distinctes telles qu'une grande surface spécifique et une réactivité améliorée.

Un broyeur à billes, contenant un matériau à broyer et un média de broyage (comme des billes en acier ou en céramique), est généralement utilisé pour ce procédé. La rotation du broyeur entraîne des collisions entre les billes et le matériau, réduisant ce dernier à des particules de taille nanométrique. Plusieurs paramètres essentiels, tels que la durée du broyage, le rapport billes/poudre et la vitesse de rotation, influencent significativement la morphologie et la taille finale des particules [96].

En outre, cette technique permet non seulement de réduire la taille des particules, mais également de mélanger ou d'allier des matériaux à une échelle atomique. Par ailleurs, le broyage mécanique crée des défauts cristallins tels que des dislocations et des joints de grains, augmentant ainsi la réactivité chimique et favorisant une distribution uniforme des nanoparticules.

Otis et al. ont employé une méthode mécano-chimique pour synthétiser des nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) à partir de cristaux d' $\varepsilon - \text{Zn}(\text{OH})_2$ en utilisant un broyage à haute énergie (Figure II.2). Le broyage d' $\varepsilon - \text{Zn}(\text{OH})_2$ a été réalisé dans des conditions ambiantes avec un rapport masse poudre/billes de 1 :100. Cette méthode a permis d'obtenir des nanoparticules de ZnO uniformes, avec des tailles comprises entre 10 et 30 nm, en fonction de la durée de broyage.

Le processus a été soigneusement suivi, et l'influence de la durée du broyage sur divers paramètres, notamment la composition de la poudre, la taille et les contraintes des nanoparticules, leurs propriétés optiques, la taille des agrégats et leur activité, a été étudiée à l'aide de techniques telles que DRX, TEM, DDL, UV-Vis et FTIR [97].

Dans une autre étude, Salah et al. ont utilisé la technique de broyage à billes à haute énergie (HEBM) pour produire des nanoparticules de ZnO à partir de poudre microcristalline. Quatre échantillons ont été soumis à un broyage de 2, 10, 20 et 50 heures, respectivement. Les analyses MEB et MET ont montré une diminution progressive de la taille des particules, passant d'environ 600 nm à 30 nm avec l'augmentation du temps de broyage, démontrant que la méthode HEBM est particulièrement adaptée pour la production de ces nanoparticules [98].

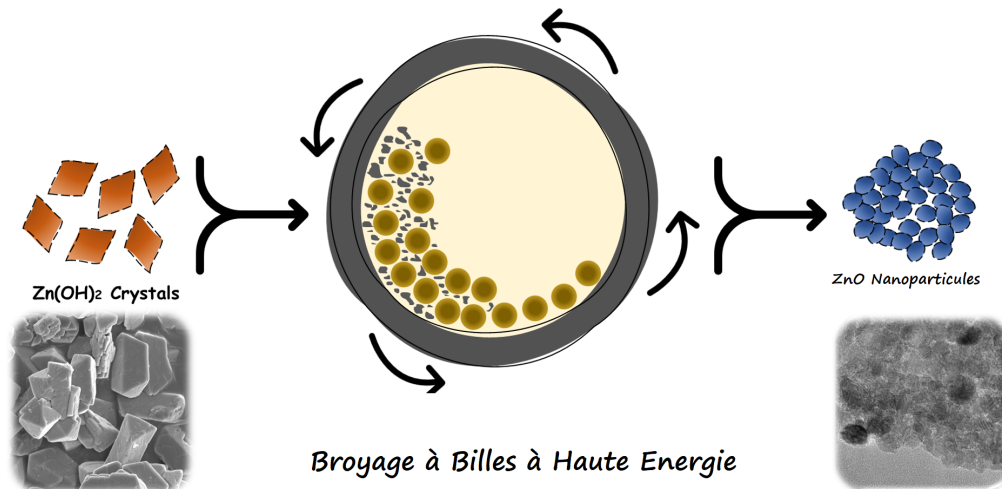


Figure II.2 : Illustration schématique de la synthèse des nanoparticules de ZnO à partir de $\varepsilon - \text{Zn(OH)}_2$ par broyage à billes à haute énergie [14].

b. Ablation par laser pulsé

La synthèse par ablation laser a suscité un vif intérêt depuis l'invention du laser rubis dans les années 1960. Cette méthode "de haut en bas" s'est révélée être un moyen efficace de produire divers matériaux à l'échelle nanométrique, notamment des métaux, des semi-conducteurs et d'autres composés. Elle permet de générer différentes nanoparticules dotées de propriétés précieuses, telles qu'une grande pureté de surface, une fonctionnalisation aisée, des compositions métastables ou des structures complexes, incluant des nanocristaux dopés, des structures cœur-coquille, des microsphères creuses ou encore des nanofractales fluorescentes.

Dans cette technique, Une cible solide est ablatée dans une chambre sous vide à l'aide

d'un laser pulsé, suivie d'une condensation pour former des nanoparticules, cette source de laser à haute énergie est utilisée pour rompre les liaisons chimiques sur une cible solide. Cela entraîne la vaporisation des atomes dans le milieu environnant (gazeux ou liquide).

En raison des collisions entre les espèces réactives et les molécules environnantes, un panache de plasma induit par laser se forme à la surface de la cible, comme illustré dans la Figure II.3. La production des nanoparticules est influencée par divers paramètres, tels que les propriétés du laser (puissance, source), la nature de la cible, la pression et le milieu environnant. Par exemple, l'ablation laser en phase gazeuse à basse pression est souvent utilisée pour générer des nanoparticules de petite taille, car les interactions sont réduites dans ces conditions [94].

La technique de l'ablation laser en phase gazeuse est utilisée pour produire des nanoparticules d'une pureté élevée, laquelle dépend principalement de la pureté du matériau cible et de l'environnement ambiant.

Cependant, il convient de noter que cette technique comporte certaines limitations. En effet, il est parfois difficile de contrôler de manière précise la distribution de la taille des particules produites, et il existe également une propension à l'agglomération de ces particules. En échange de cela, elle propose toute une série d'avantages significatifs qui peuvent être très bénéfiques. La durabilité environnementale est un aspect important à prendre en compte lorsqu'on évalue la pertinence d'une expérience. Il est également essentiel de noter que la configuration expérimentale peut être simplifiée, sans nécessiter des conditions extrêmes. De plus, il est primordial de garantir la stabilité des nanoparticules utilisées, en veillant à ce qu'elles soient exemptes de contaminants ou de réactifs dangereux [99].

En utilisant cette méthode, il est possible de contrôler de manière précise les caractéristiques des nanoparticules en ajustant différents paramètres. Ces paramètres incluent la durée des impulsions laser, la longueur d'onde du laser, le pH de la solution, la température et l'utilisation de tensioactifs. [94].

El-Gendy et al. ont réussi à synthétiser des nanoparticules de ZnO en utilisant une ablation laser à 100 mJ avec différents temps d'ablation. Les nanoparticules obtenues étaient sphériques, avec des tailles moyennes de 10.2 nm et 9.8 nm pour des durées d'ablation respectives de 20 et 30 minutes. Ces nanoparticules ont montré une activité antimicrobienne prometteuse contre des bactéries ophtalmologiques, notamment *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline (SARM) et *Pseudomonas aeruginosa* [100].

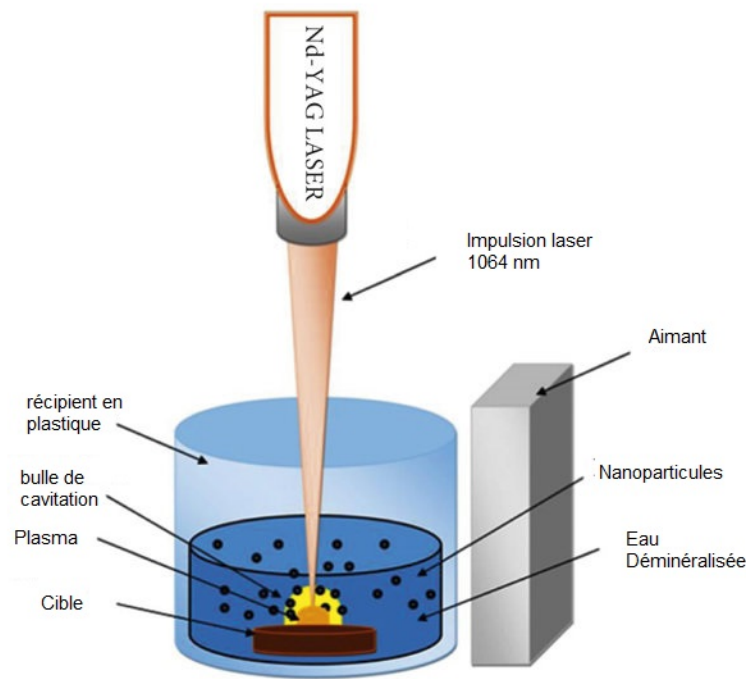


Figure II.3 : Illustration schématique de la production de nanoparticules par ablation laser dans un milieu liquide.

c. Décharge d'arc électrique

La méthode physique la plus couramment utilisée pour transformer des matériaux en vrac en nanomatériaux par évaporation-condensation est la synthèse basée sur la décharge d'arc électrique (Figure II.4).

Cette méthode est particulièrement prisée pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. En résumé, une cible en graphite pur et une source de ZnO sous forme de tige sont placées dans une chambre à deux électrodes en acier inoxydable, remplie d'un mélange gazeux.

Un arc électrique est généré entre les deux électrodes, fonctionnant à pression atmosphérique avec un courant continu compris entre 25 et 100 A. Lors du passage de l'arc électrique, une température extrêmement élevée est atteinte instantanément, provoquant la formation d'une phase vapeur.

La zone de haute température, appelée "région de génération", se distingue par deux interactions majeures qui exercent une influence significative sur les propriétés des matériaux produits :

- le transfert de matière de la cible vers l'anode, suivi d'une étape de solidification ;
- la transformation de la phase du matériau, passant d'un état fluide à des nanoparticules solides [101].

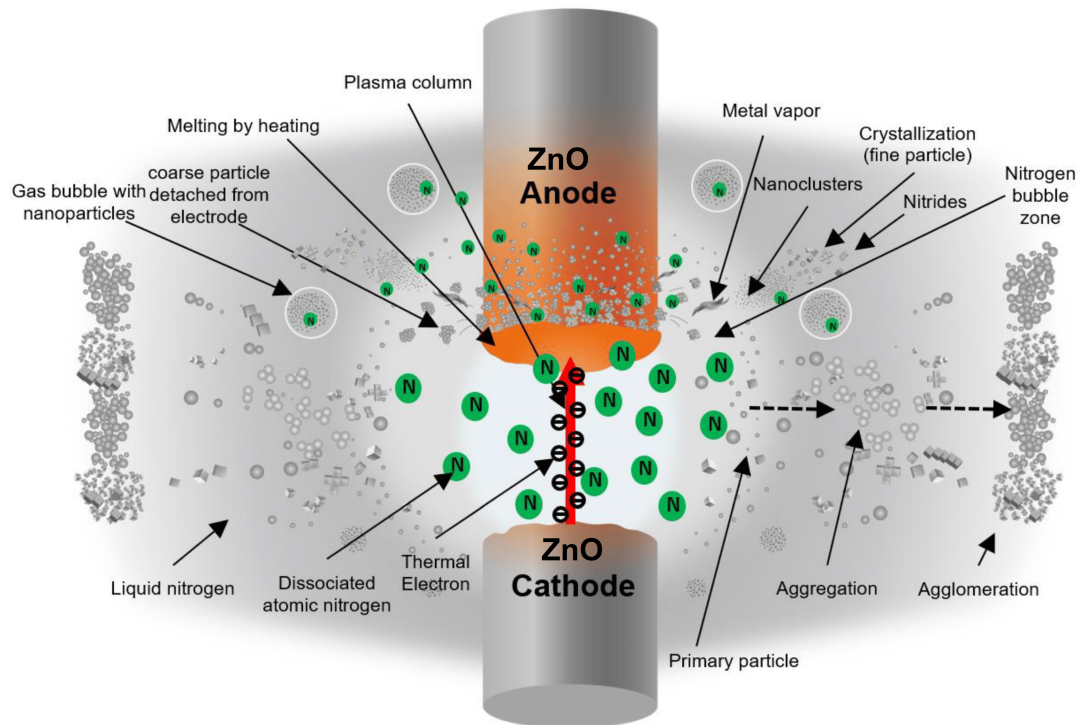


Figure II.4 : Illustration des mécanismes supposés de formation de particules dans le processus de décharge d'arc submergé [15].

Islam et al. ont utilisé une méthode d'évaporation en phase gazeuse, médiée par décharge d'arc, pour synthétiser des nanoparticules de ZnO (ZnO-NPs). Dans cette approche, une tige de zinc a été utilisée comme source de zinc, l'air sec comme source d'oxygène, et une tige de carbone a servi de cathode [102].

De leur côté, Ashkarran et al. ont synthétisé des nanostructures de ZnO par décharge d'arc entre des électrodes de zinc immergées dans de l'eau déionisée (DI). Les analyses de caractérisation ont révélé la formation de nanoparticules de ZnO en forme de tiges, ainsi que de nanoparticules semi-sphériques dont le diamètre variait entre 15 et 20 nm. Ces structures se sont formées lors du processus de décharge avec un courant d'arc de 5 A. Une augmentation de la taille moyenne des particules a été observée avec une élévation du courant d'arc.

L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a confirmé la formation de ZnO à la surface des nanoparticules. La surface spécifique des échantillons, préparés à un courant d'arc de 5 A, a été mesurée par la méthode BET et s'élève à $34 \text{ m}^2/\text{g}$.

En outre, les tests de photodégradation de la Rhodamine B (Rh. B) ont démontré que les échantillons synthétisés à des courants plus faibles présentent une activité photocatalytique supérieure, attribuée à leur surface spécifique plus importante et à leur taille de particule plus réduite [103].

d. Dépôt physique en phase vapeur PVD

La méthode de Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD) est une technique physique avancée permettant la synthèse des matériaux en nanostructures. Cette méthode repose sur la vaporisation d'un matériau source solide ou liquide dans un environnement sous vide, suivie de sa condensation sur un substrat pour former des nanostructures. Le PVD est largement utilisé pour produire des matériaux à haute pureté avec un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques, ce qui en fait une méthode de choix pour la fabrication de nanoparticules [104].

Le processus de synthèse par PVD comprend les étapes suivantes [105] :

- **Vaporisation de la source** : Une cible, généralement constituée de zinc métallique ou d'oxyde de zinc (ZnO), est chauffée dans un environnement sous vide ou sous un flux gazeux contrôlé (comme l'argon ou l'oxygène) à l'aide de techniques telles que l'évaporation thermique ou la pulvérisation cathodique. Cela génère une phase vapeur du matériau.
- **Transport en phase vapeur** : Les atomes ou molécules vaporisés se déplacent à travers l'environnement sous vide vers un substrat froid.
- **Condensation et Formation des Nanoparticules** : La vapeur se condense sur le substrat, formant des nanoparticules de ZnO. La taille, la morphologie et la structure cristalline des particules dépendent de paramètres tels que la température du substrat, la pression, et le taux de dépôt.

Par la méthode PVD, des nanoparticules de ZnO ont été synthétisées avec des tailles comprises entre 20 et 50 nm et une morphologie sphérique. Ces nanoparticules sont particulièrement adaptées à des applications comme les photocatalyseurs pour la dégradation de polluants organiques et les capteurs optiques. Les propriétés optiques et la grande surface spécifique des ZnO NPs issues de la PVD en font des candidats idéaux pour ces domaines.

Lors de leurs travaux, Lyu et ses collègues ont obtenu un succès notable en parvenant à créer un réseau de nanofils de zinc oxyde (ZnO) adoptant une structure wurzite monocristalline. Cette opération a été réalisée sur un substrat composé d'alumine (Al_2O_3) en ayant recours à une technique de PVD. Il est à noter que cette opération s'est déroulée à une température relativement basse, soit 450 °C. Il a été observé que le diamètre des nanofils de ZnO ainsi que leur taux de croissance augmentaient de manière proportionnelle à l'élévation de la température de croissance. Lors de l'analyse effectuée par microscopie électronique à

transmission (TEM), il a été observé que les nanofils de ZnO étaient synthétisés en suivant précisément la direction c-axiale de la structure cristalline hexagonale. Les chercheurs ont observé et mis en évidence le fait que les nanofils de ZnO ont connu un processus de croissance auto-catalytique, c'est-à-dire qu'ils ont augmenté en taille en se basant sur des noyaux de ZnO préexistants. En plus des nanofils de ZnO de haute qualité, les chercheurs ont également remarqué la présence d'une structure hiérarchiquement ordonnée de ZnO se répétant à des intervalles réguliers [104].

e. Avantages et inconvénients des méthodes physiques

Les méthodes physiques pour la synthèse de nanoparticules présentent de nombreux avantages liés à la pureté et au contrôle des conditions de production. Cependant, elles sont également associées à certains inconvénients, notamment en termes de coût et de faisabilité pour la production à grande échelle [106]. Le tableau ci-dessous résume les avantages et les inconvénients des méthodes physiques.

Table II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes physiques pour la synthèse de nanoparticules

Avantages	Inconvénients
Les nanoparticules obtenues sont presque exemptes de pollution et produites dans des conditions propres	Les méthodes physiques peuvent être coûteuses en raison des équipements spécialisés et de leur maintenance
Facilité de reproduction des nanoparticules en ajustant les conditions physiques	Production difficile à grande échelle en raison des coûts élevés d'énergie et de production
Produit une pureté élevée supérieure à 99% et minimise les substances dangereuses	Nécessite un haut niveau d'expertise pour fonctionner efficacement et des équipements coûteux
Adaptabilité pour produire différentes tailles et formes de nanoparticules	Moins flexible pour certains chercheurs ou entreprises en raison des matériaux et équipements spécialisés requis

II.1.2 Approches chimiques de synthèse

Dans le processus de synthèse des nanomatériaux, la production de nanoparticules dont la distribution de taille est très petite (leur taille de particule est très proche les unes des autres, monodisperse) est très importante, et le processus de synthèse est précieux lorsque la différence de taille des particules est inférieure à 5% .

Les nanoparticules dont la taille est très proche les unes des autres possèdent des propriétés homogènes et spéciales qui les rendent largement utilisées dans les produits industriels . Par

conséquent, fournir des méthodes pour la synthèse de nanoparticules avec une gamme de petites et homogènes variations de taille à l'échelle industrielle est très important [107].

En général, la synthèse chimique implique le processus par lequel un produit précipite à partir d'une phase liquide (ou solution) contenant un précurseur. Les synthèses chimiques s'opposent aux méthodes mécaniques de production de nanomatériaux (approche descendante) et aux méthodes physiques (méthodes de synthèse en phase gazeuse). Les méthodes de synthèse chimique sont également appelées méthodes de synthèse humide ou synthèse en phase solution.

Pendant ce processus, les espèces solubles deviennent insolubles ou insolubles et précipitent. Étant donné que les méthodes chimiques de synthèse des nanomatériaux adoptent une approche de bas en haut, grâce à cette méthode, l'ingénierie nanostructurée ainsi que la modification de surface peuvent être réalisées facilement [108].

Les méthodes chimiques ne nécessitent pas d'équipements complexes et coûteux par rapport aux méthodes physiques, ce qui est un grand avantage à l'échelle de la recherche en laboratoire et de la production industrielle. Les méthodes de synthèse en phase soluble, comme les méthodes physiques, en plus de la production de nanopoudres, sont également utilisées pour créer des couches minces [109].

a. Processus sol-gel

La méthode sol-gel constitue un processus chimique largement utilisé pour la production de matériaux inorganiques à partir de solutions liquides. Ce procédé repose sur la formation de réseaux polymériques à partir de précurseurs chimiques en solution, suivie de leur conversion en une structure solide ou vitreuse.

Cette approche présente plusieurs avantages, notamment un contrôle précis de la composition chimique, une pureté élevée des produits finis, et la possibilité de fabriquer des couches minces. Les principes fondamentaux de la méthode sol-gel reposent sur des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs chimiques. En outre, cette méthode est particulièrement prisée pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs), grâce à sa simplicité et son efficacité [110].

i) Principe de fonctionnement La méthode sol-gel est une approche bien établie pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques (MONPs) comme les ZnO-NPs, ainsi

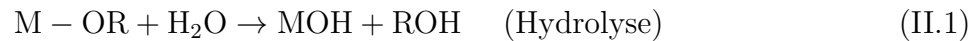
que pour les composites d'oxydes mixtes. Elle offre un excellent contrôle sur la texture et les propriétés de surface des matériaux.

De manière générale, le processus sol-gel peut être décomposé en cinq étapes principales : hydrolyse, polycondensation, vieillissement, séchage et décomposition thermique, comme illustré dans la Figure II.5 [16].

Étape 1 : Hydrolyse

L'hydrolyse des précurseurs, tels que les alkoxydes métalliques, se déroule dans un milieu aqueux ou alcoolique, comme montré dans la Figure II.5. Pour la synthèse des MONPs, l'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde métallique est fourni par l'eau ou les solvants organiques (par exemple, les alcools).

Lorsque l'eau est utilisée comme milieu de réaction, il s'agit de la méthode sol-gel aqueuse. À l'inverse, l'utilisation de solvants organiques est appelée méthode sol-gel non aqueuse. Des acides ou des bases peuvent être ajoutés pour catalyser l'hydrolyse des précurseurs. La réaction chimique générale de l'hydrolyse est la suivante :

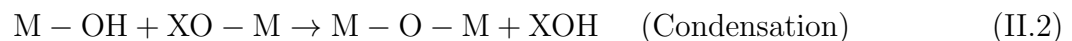


Où M représente le métal et R un groupe alkyle (C_nH_{2n+1}).

Une teneur en eau élevée favorise la formation d'un ratio plus important d'oxygènes pontants par rapport aux oxygènes non pontants, ce qui conduit à une structure plus polymérisée et ramifiée lors de la condensation [111].

Étape 2 : Polycondensation

La condensation implique la liaison de molécules adjacentes avec élimination d'eau ou d'alcool, formant ainsi des liaisons d'oxyde métallique et des réseaux polymériques colloïdaux. La condensation se fait par deux mécanismes : l'olation, qui génère des ponts hydroxyles (liaisons métal-hydroxy-métal), et l'oxolation, qui produit des ponts oxo (liaisons métal-oxo-métal). La réaction chimique générale est donnée par :



Où X correspond à un groupe H ou alkyle (C_nH_{2n+1}). La condensation augmente la viscosité du sol, aboutissant à la formation d'un gel poreux contenant une phase liquide. La taille et le degré de réticulation des particules colloïdales dépendent du précurseur utilisé et du pH de la solution [111].

Étape 3 : Vieillissement

Le vieillissement du gel entraîne des modifications structurales continues. La polycondensation se poursuit, accompagnée de la re-précipitation du réseau, ce qui réduit la porosité et augmente la densité des liaisons entre les particules colloïdales.

Étape 4 : Séchage

Le séchage consiste à éliminer les solvants présents dans le gel, ce qui peut perturber la structure du réseau. Trois techniques principales de séchage sont utilisées : le séchage atmosphérique, le séchage supercritique et la lyophilisation.

Chaque méthode a un impact différent sur la structure du gel, comme illustré dans la Figure II.5. Le séchage atmosphérique conduit à un xerogel, caractérisé par une contraction importante et une faible porosité. Le séchage supercritique produit des aérogels avec une structure poreuse élevée et minimale contraction, tandis que la lyophilisation permet de former des cryogels avec une contraction réduite par rapport aux xerogels [112].

Étape 5 : Décomposition thermique

Enfin, une calcination ou un traitement thermique est effectué pour éliminer les résidus organiques et ajuster la structure finale. La température de calcination contrôle la taille des pores et la densité du matériau.

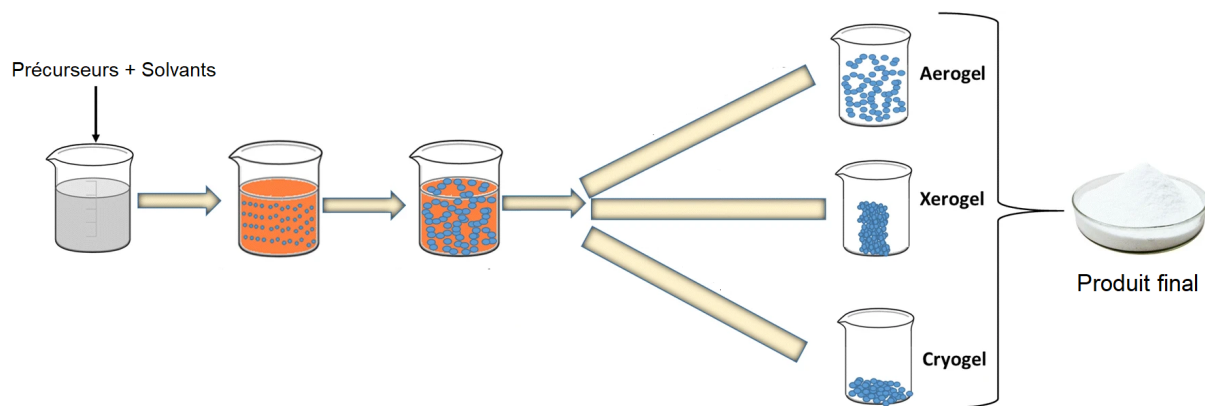


Figure II.5 : Les différentes étapes du processus sol-gel pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques [16].

ii) **Exemples de synthèse de ZnO par sol-gel** De nombreux chercheurs ont utilisé la méthode sol-gel pour synthétiser des nanoparticules de ZnO. Par exemple, Mahato et al. [113] ont synthétisé des nanoparticules nanocristallines de ZnO en utilisant de l'acétate de zinc dihydraté, de l'acide oxalique et de l'éthanol. Ristic et al. [114] ont produit des nanoparticules de ZnO avec une taille comprise entre 20 et 50 nm en utilisant du 2-éthylhexanoate de zinc.

Une autre approche, assistée par un moule, a permis à Yue et al. [115] de synthétiser des nanotubes de ZnO avec des membranes poreuses en aluminium anodisé (AAO). Les nanotubes obtenus mesuraient environ 70 nm de diamètre et 12 nm d'épaisseur. Enfin, Mayekar et al. [116] ont montré que la taille des particules augmentait avec la température et la concentration d'hydroxyde de sodium.

b. Processus de précipitation

La méthode de précipitation est utilisée pour synthétiser des céramiques d'oxydes multicomposants. Cette méthode consiste à former un mélange de sédiments contenant deux ou plusieurs espèces insolubles, qui sont séparées simultanément de la solution.

Dans cette approche, une solution précurseur de sels de zinc est mélangée avec un réactif approprié, qui peut être une base ou un acide, dans des conditions contrôlées, entraînant la formation de nanoparticules de ZnO.

L'intérêt pour l'approche de précipitation réside dans ses avantages distincts, tels que sa rapidité, son coût réduit et sa simplicité. Cependant, la nucléation et la croissance simultanées lors de la formation des nanoparticules de ZnO compliquent l'étude détaillée de ce processus [108].

i) Protocole Les précurseurs utilisés dans cette méthode sont principalement des sels inorganiques (nitrates, chlorures, sulfates, etc.), qui se dissolvent dans l'eau ou dans d'autres solvants adaptés, formant ainsi une solution homogène de clusters ioniques. La solution est ensuite soumise à des variations de pH ou à une évaporation, favorisant la précipitation des sels (hydroxydes, oxydes hydratés ou oxalates) [117].

La croissance et l'agglomération des cristaux sont influencées par des facteurs tels que la concentration en sels, la température, le pH de la solution et la vitesse des variations de pH. Par ailleurs, le produit précipité, souvent sous forme d'une poudre blanche, est centrifugé et lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés ou les ions non polymérisés. Il est ensuite séché progressivement, en augmentant la température jusqu'à atteindre le point d'ébullition. Les étapes de lavage et de séchage influencent significativement le degré d'agglomération de la poudre finale. La calcination du produit obtenu peut être réalisée dans des conditions aériennes, à l'aide d'un four à moufle. Cette étape est essentielle pour convertir le $Zn(OH)_2$ en nanoparticules de ZnO cristallines [108].

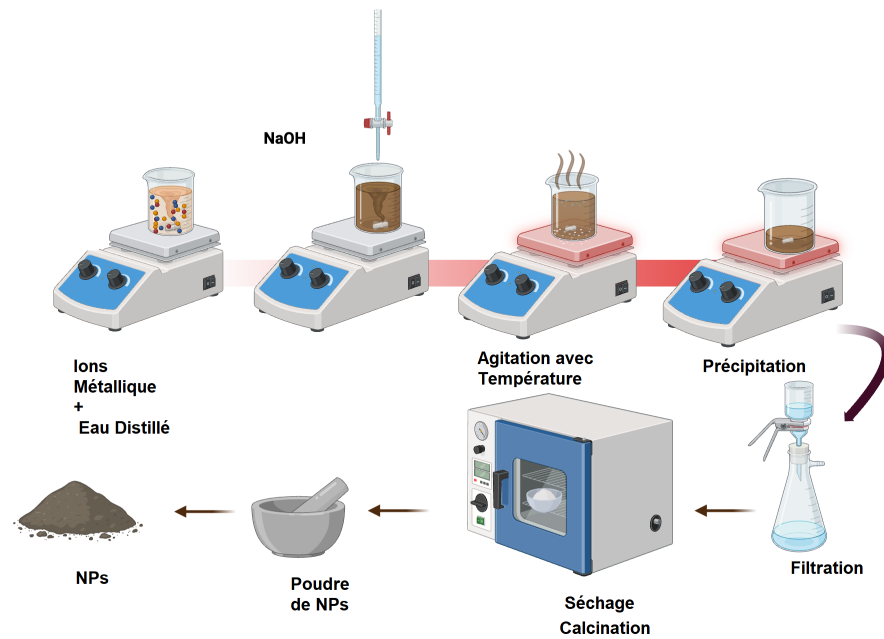


Figure II.6 : Les différentes étapes du processus de précipitation pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Pour synthétiser des poudres à l'échelle nanométrique, une attention particulière doit être portée aux paramètres expérimentaux. De nombreux composés obtenus par cette méthode (notamment à basse température) sont amorphes. Un traitement thermique secondaire est souvent nécessaire pour obtenir des produits avec une structure cristalline appropriée [118].

ii) Exemples de synthèse de ZnO par précipitation De nombreux travaux ont été publiés sur la synthèse de poudres d'oxydes ultrafines, de composites oxydes-oxydes et de biomatériaux par des réactions de précipitation [108].

Les nanoparticules de dioxyde de zinc (ZnO) ont été synthétisées par Rania et son équipe de recherche via la technique de précipitation chimique à basse température. Elles ont été employées en tant que catalyseur pour la dégradation du colorant Rouge Congo dans une solution aqueuse, en utilisant l'énergie solaire comme source d'activation. Des expériences photocatalytiques ont été réalisées afin d'étudier la dégradation du colorant sous irradiation solaire à différents niveaux de pH. Les résultats ont démontré l'efficacité des nanoparticules de ZnO pour la dégradation du Rouge Congo [119].

Le ZnO et le ZnO dopé au Co^{2+} ont été synthétisés par Fabbiyola et ses collaborateurs en utilisant la méthode de précipitation. Les produits ont été séchés à 200 °C pendant 1 heure, puis recuits à 500 °C pendant 3 heures. Des particules nanométriques dotées de diverses mor-

phologies ont été obtenues. Il a été constaté que l'augmentation de la concentration de Co^{2+} entraîne une diminution de la taille des cristallites. Une réduction de la largeur de la bande interdite du ZnO pur a également été observée avec l'augmentation de la concentration en Co^{2+} . Les états de défaut et l'émission ultraviolette ont été caractérisés. Les différentes morphologies identifiées incluent des nanostructures telles que des tiges creuses, des nanobâtonnets, des feuillets poreux et des nanosphères [120].

c. Processus sonochimique

Cette technique a souvent été utilisée pour créer des nanoparticules dans des opérations en phase solution. Elle diffère des procédures utilisant des surfactants, car c'est une méthode naturelle et efficace qui ne modifie pas la nature des particules.

La méthode sonochimique est l'une des techniques récemment développées qui offre un moyen polyvalent d'obtenir des nanostructures pour différentes applications. Elle repose sur l'utilisation d'ultrasons de haute intensité, qui induisent des conditions de synthèse distinctes des autres méthodes conventionnelles, telles que la synthèse hydrothermale, la pyrolyse par pulvérisation et la chimie humide [108].

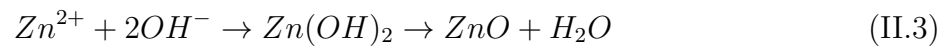
Elle repose sur l'utilisation des ondes ultrasonores à haute fréquence (20 kHz - 1 MHz) pour induire des transformations chimiques. Les phénomènes physiques et chimiques associés à la cavitation acoustique – c'est-à-dire la formation, la croissance et l'implosion rapide de bulles dans un liquide – sont responsables de la génération de températures élevées, de pressions élevées et de gradients de refroidissement rapides. Ces conditions extrêmes favorisent la nucléation et la formation de nanoparticules .

La méthode sonochimique est généralement utilisée lorsqu'il s'agit de synthétiser des nanoparticules. Les réactions sonochimiques peuvent être réalisées rapidement, souvent à température ambiante ou à des températures relativement basses. Les ultrasons induisent des phénomènes de cavitation (formation et implosion de bulles), générant des zones de haute température et pression localisées. Cela permet un mélange homogène des réactifs et une nucléation uniforme.

i) Principe de la méthode sonochimique La cavitation acoustique induite par les ultrasons entraîne des réactions chimiques et physiques uniques, permettant la formation rapide et homogène de nanoparticules. En particulier, lors de l'effondrement des bulles cavitation-

nelles, des températures locales supérieures à 5000 K et des pressions de plusieurs centaines de bars peuvent être atteintes. Ces conditions extrêmes favorisent la synthèse de nanoparticules cristallines de taille contrôlée.

Dans le cas du ZnO, une solution précurseur contenant un sel de zinc (comme le nitrate de zinc ou l'acétate de zinc) est soumise à un traitement ultrasonique en présence d'un réactif de base tel que l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'urée. La réaction chimique générée peut être résumée comme suit :



ii) Protocole expérimental

- **Préparation de la solution précurseur** : Une solution aqueuse contenant un sel de zinc (par exemple, nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ou acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) est préparée à une concentration définie.
- **Ajout de la base** : Une solution de NaOH ou d'urée est ajoutée goutte à goutte au mélange sous agitation continue pour ajuster le pH de la solution à une valeur optimale (généralement autour de 10-12).
- **Traitement par ultrasons** : Le mélange est soumis à un traitement ultrasonique (20-40 kHz) pendant une durée spécifique (de 30 minutes à plusieurs heures), en maintenant la température de la solution entre 25 et 80 °C.
- **Récupération du produit** : Les nanoparticules formées sont récupérées par centrifugation ou filtration, lavées avec de l'eau distillée et séchées à une température modérée (environ 80 °C).
- **Calcination (optionnelle)** : Pour améliorer la cristallinité, le produit peut être calciné à une température de 400-600 °C pendant quelques heures.

Les nanoparticules de ZnO ont été préparées par synthèse sonochimique à température ambiante en utilisant des sphères de carbone comme modèle. Le diamètre des sphères creuses obtenues est d'environ 500 nm, et les parois sont composées de nombreux agrégats nanocristallins de ZnO d'un diamètre de 90 nm. Un mécanisme de croissance a été proposé pour la formation de microsphères de ZnO, dans lequel les sphères de carbone jouent un rôle crucial dans la formation de microsphères creuses de ZnO [109].

Dans l'étude de Zhang, le mécanisme physique de la synthèse assistée par ultrasons des ZnO-NPs a été révélé. Quatre étapes des changements causés par les ultrasons étaient visibles à travers les variations de tension dans le signal acoustique, les cycles d'oscillation des bulles de cavitation, les cycles d'effondrement, l'amplitude maximale de la tension et l'intensité acoustique [121].

d. Processus hydrothermique

La méthode hydrothermale repose sur la réaction de précurseurs chimiques dans une solution aqueuse sous des conditions de haute pression et de température, favorisant la formation de nanoparticules. En raison de sa faible température de procédé, de son respect de l'environnement, de son faible coût, de sa scalabilité, de l'utilisation d'équipements de base et de sa simplicité de mise en œuvre, cette technique constitue une méthode de synthèse alternative efficace qui suscite un intérêt croissant. Les paramètres du processus hydrothermal, tels que la température, la durée et la concentration des précurseurs, permettent d'ajuster la forme et la taille des particules.

La procédure standard est décrite comme suit : une solution d'acétate de zinc déshydraté ($Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2$) est préparée. Une solution de NaOH est dissoute dans de l'alcool méthylique, puis ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution d'acétate de zinc. Le pH est ajusté entre 8 et 11. La suspension obtenue est transférée dans une autoclave en acier inoxydable revêtue de Téflon et maintenue à une température de 120 °C pendant une durée de 6 à 12 heures. Le produit résultant est lavé avec de l'eau distillée et de l'alcool méthylique, puis lyophilisé pour obtenir une poudre de nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO (Figure II.7) [122].

Dans certaines études, l'utilisation d'ultrasons a permis d'obtenir des nanoparticules de ZnO avec une taille plus uniforme et une meilleure dispersion [123].

Lorsque l'éthanol est utilisé à la place de l'eau dans le système réactionnel, les nanoparticules de ZnO se transforment de formes sphériques à des structures en forme de bâtonnets. Ce phénomène est attribué à la rupture facile des liaisons C-O des alcools, qui intervient à la surface du métal zinc. La procédure correspondante est la suivante : 10 mL d'éthanol sont mélangés avec 5 mg de poudre de zinc métallique. Le mélange est soumis à un traitement ultrasonique pendant 20 minutes, puis placé dans une autoclave en acier inoxydable inerté. La réaction est progressivement portée à 200 °C (avec un taux de montée en température de

2 °C/min) et maintenue à cette température pendant 24 à 48 heures. Le produit final, une poudre de nano-oxyde de zinc en forme de tige, est récupéré par centrifugation, lavé et séché sous vide [124].

La méthode solvothermale assistée par micro-ondes est également efficace pour la synthèse des ZnO-NPs. Elle permet de contrôler la taille des nanoparticules, qui peut varier de 20 nm à 120 nm, en ajustant la puissance du rayonnement micro-ondes [123].

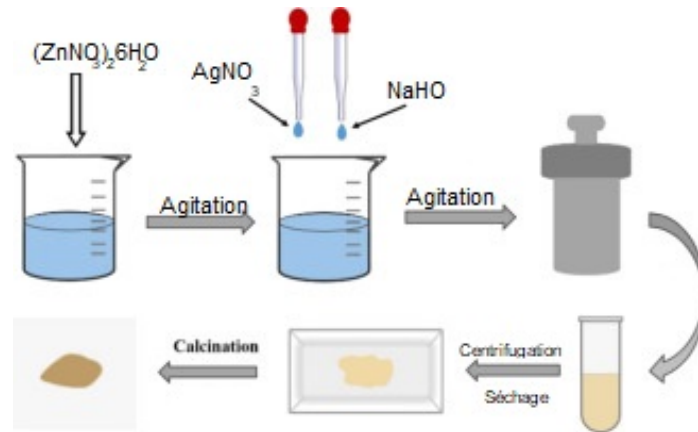


Figure II.7 : L'illustration de la synthèse des nanorods Ag/ZnO par Wei et al [17].

Diverses morphologies telles que des tiges nanohollow, des nanorods, des nanosheets poreux et des nanosphères ont été caractérisées. Wei et ses collègues ont généré des nanorods d'oxyde de zinc (ZnO) décorés de nanoparticules d'argent (Ag) en utilisant une méthode hydrothermale simple afin d'améliorer les performances de détection de gaz d'éthanol. Les techniques de caractérisation ont confirmé leurs résultats. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) ont confirmé la présence de nanoparticules d'argent, tandis que la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique en transmission (TEM) ont révélé que les nanoparticules étaient solidement attachées aux surfaces des nanobâtonnets de ZnO. De plus, la spectroscopie UV-Vis à diffusion de rayonnement (DRS) a montré que l'énergie de la bande interdite a diminué en raison du dépôt d'argent [17].

e. Avantages et inconvénients des méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont largement utilisées pour la synthèse des nanoparticules en raison de leur adaptabilité, de leur rendement élevé et de leur capacité à produire des nanoparticules en grande quantité. Cependant, elles présentent également des limitations, notamment des problèmes de contamination et d'impact environnemental [108]. Le tableau

ci-dessous résume les avantages et les inconvénients des méthodes chimiques.

Table II.2 : Avantages et inconvénients des méthodes chimiques pour la synthèse de nanoparticules

Avantages	Inconvénients
Production de nanoparticules à haut rendement et à grande échelle, adaptée aux applications industrielles	Contamination des surfaces des nanoparticules par des résidus chimiques et solvants
Flexibilité dans le contrôle de la taille et de la forme grâce à une sélection appropriée des précurseurs et stabilisants	Utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux pour l'environnement
Faible coût des matériaux et possibilité d'augmenter l'échelle des processus	Complexité des réactions, conduisant parfois à des propriétés variables et à des impuretés
Personnalisation des propriétés des nanoparticules pour des applications spécifiques	Nécessité de traitements post-synthèse coûteux pour purifier les nanoparticules des sous-produits et impuretés

II.2 La synthèse verte des nanoparticules de ZnO

Les approches biologiques pour la synthèse de nanoparticules représentent une alternative crédible et durable aux méthodes physiques et chimiques. Contrairement aux approches physiques, qui nécessitent des équipements coûteux et une consommation énergétique élevée, ou aux méthodes chimiques, souvent associées à la contamination par des résidus toxiques et à des impacts environnementaux négatifs, les approches biologiques exploitent des ressources naturelles telles que les plantes, les bactéries, les champignons et les algues.

Ces méthodes favorisent une synthèse écologique en utilisant des agents biologiques comme réducteurs et stabilisants, éliminant ainsi le recours à des produits chimiques dangereux. Elles permettent également la production de nanoparticules dans des conditions modérées (température et pression ambiantes), réduisant ainsi significativement les coûts opérationnels. Par ailleurs, la diversité des biomolécules présentes dans les extraits naturels offre la possibilité d'ajuster les propriétés des nanoparticules, garantissant une biocompatibilité optimale pour des applications biomédicales et environnementales [125].

L'intérêt croissant pour les méthodes biologiques s'explique par leur faible impact environnemental et leur efficacité dans la réduction des résidus chimiques. Contrairement aux processus chimiques traditionnels impliquant l'utilisation de solvants organiques et d'agents potentiellement nocifs, les approches biologiques reposent sur des matériaux renouvelables comme les extraits végétaux et les microorganismes. Parmi ces matériaux, les plantes se révèlent particulièrement adaptées grâce à leur diversité, leur disponibilité et leur capacité à

réduire et stabiliser les nanoparticules via les biomolécules qu'elles contiennent [19].

Les microorganismes, tels que les bactéries et les champignons, jouent également un rôle clé dans la biosynthèse des nanoparticules. Les bactéries, faciles à cultiver, utilisent des mécanismes enzymatiques naturels pour réduire les ions métalliques, tandis que les champignons exploitent des enzymes intracellulaires pour stabiliser les nanoparticules. Ces caractéristiques font de ces organismes des candidats compétitifs en termes de coût et d'efficacité pour des applications industrielles et biomédicales variées [126]. L'utilisation d'extraits de plantes pour la synthèse de nanoparticules est particulièrement avantageuse, car elle garantit des processus de synthèse rapides, peu coûteux et facilement reproductibles. Ces extraits contiennent des composés bioactifs tels que des protéines, des glucides et des enzymes, qui agissent à la fois comme agents réducteurs et stabilisants, permettant ainsi la formation de nanoparticules homogènes et évolutives [127].

Une avancée majeure dans ce domaine concerne la production de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs). Utilisées dans des secteurs tels que l'alimentation, la médecine et la biotechnologie, les ZnO-NPs produites par des approches biologiques se distinguent par leur pureté élevée, leur faible toxicité et leur biocompatibilité. Ces nanoparticules, synthétisées à partir de protéines, d'enzymes ou d'extraits naturels, éliminent le besoin d'agents chimiques dangereux, renforçant ainsi leur pertinence pour des applications telles que la délivrance de gènes et de médicaments, les nanomarqueurs biologiques et d'autres innovations nanotechnologiques modernes [128].

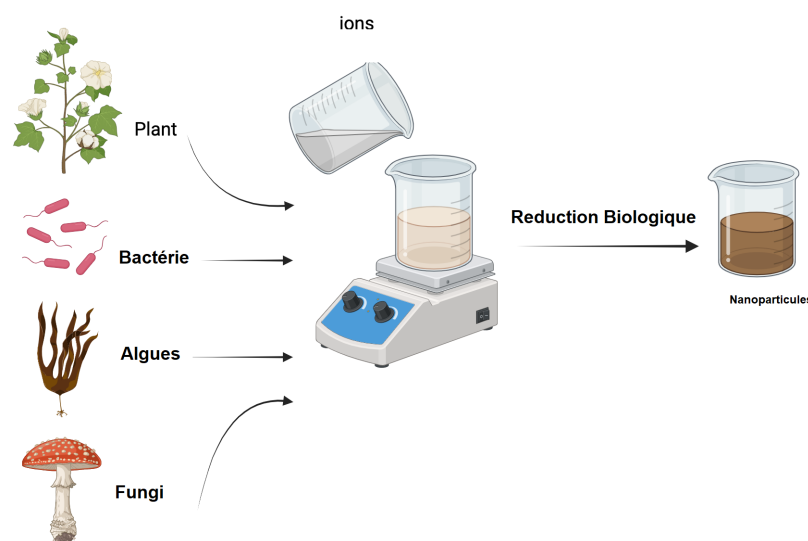


Figure II.8 : Schéma de la procédure de synthèse la plus courante des M-O NPs [18].

II.2.1 Synthèse médiée par les plantes

La synthèse biologique de nanoparticules par les plantes exploite une grande variété d'espèces végétales, permettant la fabrication de nanoparticules telles que celles d'argent, de silicium, de calcium, de cuivre et de cobalt. Cette méthode repose sur l'utilisation d'extraits végétaux et de biomolécules dans un processus simple, sans nécessiter d'énergie, de pression, de température ou de solvants organiques toxiques. La taille et la morphologie des nanoparticules obtenues dépendent fortement de la source botanique et des parties de la plante utilisées.

La synthèse médiée par les plantes constitue une méthode écologique et avantageuse grâce à ses faibles exigences énergétiques. Contrairement aux approches physiques ou chimiques, elle se distingue par des conditions de réaction douces et une production en une seule étape. L'utilisation d'extraits végétaux comme agents réducteurs et stabilisants a également gagné en popularité. Ces extraits contiennent des biomolécules telles que des glucides, des protéines et des coenzymes capables de réduire les ions métalliques tout en stabilisant les nanoparticules formées. Cette approche offre des avantages significatifs en termes de scalabilité, de rapidité, de coût et de disponibilité, rendant ainsi la synthèse médiée par les plantes plus compétitive par rapport à celle médiée par les microorganismes. En raison de ces caractéristiques, cette méthode est devenue une option privilégiée pour la production de nanoparticules [127].

Les extraits végétaux, issus de diverses parties de la plante, renferment des composés bioactifs permettant de moduler les propriétés des nanoparticules selon les applications ciblées. Voici une description des différentes parties de la plante utilisées :

- **Racines** : Contiennent des métabolites secondaires, tels que les phénols et les flavonoïdes, qui agissent comme agents réducteurs naturels pour former des nanoparticules stables, tout en améliorant leur biocompatibilité.
- **Feuilles** : Riches en antioxydants comme les flavonoïdes et les tanins, les extraits de feuilles sont fréquemment utilisés en raison de leur disponibilité et de leur efficacité à réduire et stabiliser les nanoparticules. Ils permettent également un contrôle précis de la taille et de la forme des particules.
- **Fleurs** : Grâce à leur teneur en pigments naturels tels que les anthocyanines et les caroténoïdes, les extraits de fleurs favorisent la synthèse de nanoparticules pour des applications biomédicales.

- **Fruits** : Renferment des acides organiques, des sucres et des vitamines (comme la vitamine C), qui offrent une réduction rapide des ions métalliques et une stabilisation efficace des nanoparticules.
- **Tiges et écorces** : Bien que moins étudiées, elles contiennent des polyphénols et des alcaloïdes permettant la production de nanoparticules pures et stables.

Pour maximiser les avantages environnementaux et économiques, l'utilisation de déchets alimentaires comme matière première dans la synthèse des nanoparticules représente une alternative prometteuse. Des résidus tels que les pelures de fruits, les épluchures de légumes, les coques de noix ou le marc de café contiennent une richesse de composés bioactifs. Ces déchets, souvent sous-utilisés ou jetés, peuvent être valorisés dans des processus de synthèse verte, réduisant ainsi les déchets organiques et favorisant une économie circulaire tout en minimisant les impacts environnementaux.

La production de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) par des plantes ou leurs extraits est une méthode attrayante, innovante et sûre. Ce procédé évite l'utilisation de substances nocives et dangereuses, comme illustré dans la Figure II.9 [129].

Par exemple, les fruits de tomate, les fleurs de camomille et les feuilles d'olivier peuvent être utilisés pour produire des ZnO-NPs. Les étapes typiques incluent le rinçage des plantes à l'eau distillée, le séchage à l'air, l'extraction aqueuse à 60–70 °C, le filtrage, et le mélange des extraits avec des précurseurs de ZnO. Après agitation et centrifugation, le précipité est récupéré, lavé, et lyophilisé pour obtenir les nanoparticules [130].

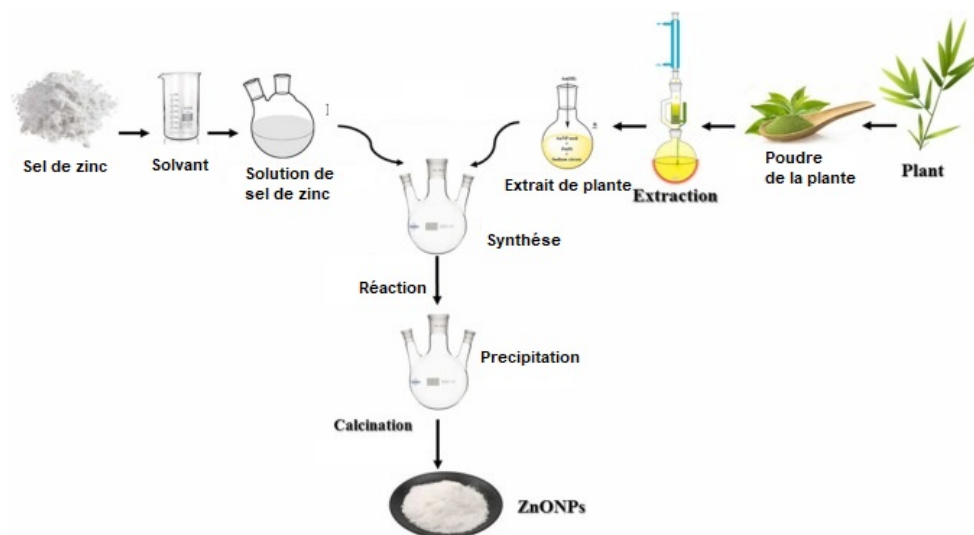


Figure II.9 : Schéma de la procédure de synthèse générale de ZnO-NPs [19].

II.2.2 Synthèse médiée par les microorganismes

La synthèse de nanoparticules repose sur l'utilisation de microorganismes tels que les bactéries, les champignons et les levures. Ces organismes ont la capacité de réduire les ions métalliques en nanoparticules en exploitant leurs processus métaboliques spécifiques. Ces processus biologiques impliquent la libération de diverses biomolécules, telles que des enzymes ou des protéines, qui jouent un rôle essentiel en agissant en tant qu'agents réducteurs.

Cette approche s'appuie sur les mécanismes biologiques complexes qui interviennent dans la médiation des réactions chimiques en utilisant des voies enzymatiques ou métaboliques spécifiques. Ces mécanismes, régulés de manière précise, jouent un rôle essentiel dans la transformation et la régulation des réactions biochimiques au sein des organismes vivants. Ce procédé, par son caractère écologique, présente l'avantage d'être respectueux de l'environnement. De plus, sa durabilité en fait une solution viable sur le long terme. Il se distingue également par le fait qu'il n'a pas besoin de recourir à des produits chimiques nocifs, ce qui le positionne comme une alternative prometteuse par rapport aux méthodes traditionnelles, qu'elles soient physiques ou chimiques.

Le mécanisme exact de la synthèse biologique des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) à l'aide de microorganismes n'est pas encore entièrement compris [131]. Cependant, il convient de noter que de nombreuses études approfondies ont été réalisées afin d'explorer en détail cette méthode. Ces recherches ont porté sur l'utilisation de divers microorganismes tels que des champignons, des bactéries, des levures, des algues et même des phages, dans le but de mieux comprendre leur rôle et leur efficacité. La production de nanoparticules de ZnO est influencée par plusieurs facteurs clés. Tout d'abord, le choix des microorganismes utilisés pour la synthèse joue un rôle crucial. Ensuite, les conditions optimales de croissance cellulaire, telles que la température, le pH et la concentration des nutriments, sont également déterminantes. Enfin, la voie de biosynthèse, qu'elle soit intracellulaire ou extracellulaire, a un impact significatif sur le rendement et les propriétés des ZnO-NPs produites [131].

Les bactéries comme *Sphingobacterium thalpophilum*, *Staphylococcus aureus* et *Bacillus megaterium* NCIM2326 ont été utilisées pour produire des ZnO-NPs de formes variées, telles que des structures en bâtonnet, cubiques, triangulaires et aciculaires, avec des tailles comprises entre 10 et 95 nm. Les champignons comme *Aspergillus niger* et *Candida albicans* ont permis la synthèse de ZnO-NPs sphériques ou quasi-sphériques, d'une taille moyenne de 61 nm et 25 nm, respectivement [131].

De plus, les levures telles que *Pichia kudriavzevii* et *Pichia fermentans JA2* ont été utilisées pour préparer des ZnO-NPs hexagonaux de type wurtzite, avec des tailles de particules allant de 10 à 61 nm. Enfin, les algues comme *Chlamydomonas reinhardtii* et *Sargassum muticum* ont également démontré leur efficacité et sécurité pour la synthèse des ZnO-NPs [132].

Biyyoglu et al. ont isolé la bactérie thermophile *Geobacillus subterraneus* à partir des sols de la région géothermique de Kizilcahamam à Ankara, en Turquie. Cette bactérie a montré une double capacité : résistance aux ions métalliques lourds toxiques et réduction rapide des nanoparticules d'oxyde de zinc en moins de 24 heures, en utilisant le nitrate de zinc comme précurseur.

Les nanoparticules obtenues ont montré un potentiel photovoltaïque prometteur. Par ailleurs, *Pseudomonas aeruginosa* cultivée dans du n-butanol a démontré une capacité élevée à synthétiser des nanoparticules de ZnO, comme confirmé par des analyses UV-Vis. De même, Carepa et al. ont isolé des ZnO-NPs dans une couche amorphe et se sont concentrés sur leur incorporation dans une matrice organique. Enfin, *Pseudomonas syringae*, un microorganisme nitrifiant, et *Rhizobium rhizogenes*, largement utilisé en agriculture, ont également montré un rôle significatif dans la synthèse biologique des ZnO-NPs [133].

II.2.3 Synthèse médiée par les algues

La synthèse médiée par les algues constitue une approche pratique et prometteuse pour la préparation à grande échelle de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs). Semblable à la biosynthèse effectuée par les champignons et les bactéries, cette méthode commence par la collecte de biomasse, suivie d'une étape de décomposition. Cette dernière peut inclure une calcination complète ou une pré-calcination pour obtenir le produit final.

Les compositions obtenues par cette méthode ont été bien caractérisées et présentent des caractéristiques intéressantes pour diverses applications. La plupart des méthodes impliquent une approche en solution, sans recours à des additifs tels que ceux utilisés dans les méthodes biologiques traditionnelles. La synthèse est rapide, se fait en une seule étape et permet d'obtenir des produits adaptés à divers domaines d'application.

Cependant, malgré ses nombreux avantages, l'approche de biosynthèse verte présente certaines limitations. Premièrement, des ligands de greffage puissants peuvent limiter l'accès des atomes de zinc à la surface ou à l'intérieur des nanoparticules. Deuxièmement, la quan-

tité de ZnO-NPs synthétisée est généralement inférieure à celle produite par des méthodes conventionnelles.

Enfin, les propriétés des nanoparticules obtenues dépendent fortement des conditions de synthèse et du post-traitement appliqué [134].

La synthèse de nanoparticules de ZnO médiée par les algues a été largement étudiée en raison de ses avantages environnementaux, économiques et pratiques. Cette méthode ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques potentiellement nocifs tels que des agents stabilisants, des polymères ou des tensioactifs.

Les algues sont facilement accessibles et disponibles en grandes quantités. Elles sont simples à isoler et permettent de synthétiser efficacement des nanoparticules. Cette méthode constitue une approche durable et écologique qui peut être facilement mise à l'échelle pour répondre aux besoins industriels. Les nanoparticules obtenues par cette méthode verte offrent des perspectives d'application prometteuses dans divers domaines, ce qui explique l'intérêt croissant pour cette technique au sein de la communauté scientifique internationale [135].

Les algues, en réduisant la toxicité associée aux ingrédients chimiques traditionnellement utilisés pour produire des nanoparticules, se distinguent comme l'un des matériaux naturels les plus sûrs et les plus stables pour la synthèse verte. Selon plusieurs études, les ZnO-NPs peuvent être synthétisées à partir de diverses macro- et microalgues marines, notamment *Chlorella sp.*, *Sargassum muticum* (algue brune), *Caulerpa peltata* (algue verte), et *Gracilaria gracilis* (algue rouge) [135].

II.2.4 Mécanisme de la formation de NPs de ZnO via la synthèse verte

Les extraits de plantes, riches en biomolécules telles que les alcaloïdes, les flavonoïdes, les saponines, les phénols, les terpènes et les tanins, sont des sources favorisées de ces molécules en tant qu'agents stabilisateurs dans la synthèse de nanoparticules de ZnO par voie verte. Ces biomolécules ont un impact important dans le processus de réduction et de stabilisation des nanoparticules de ZnO [136].

Ces composés biologiques sont reconnus pour leurs propriétés antioxydantes, ce qui les rend appropriés pour la conversion du précurseur de sel de zinc en nanoparticules de ZnO et la stabilisation de ces nanoparticules de ZnO. La proposition de mécanisme implique la création d'un complexe entre les ions Zn^{2+} issus du sel de Zn précurseur et les groupes hydroxyles. Cette étape est suivie par la liaison du groupe OH de la biomolécule pour former du $ZnOH_2$,

puis par la calcination, au cours de laquelle le $ZnOH_2$ se décompose en nanoparticules de ZnO .

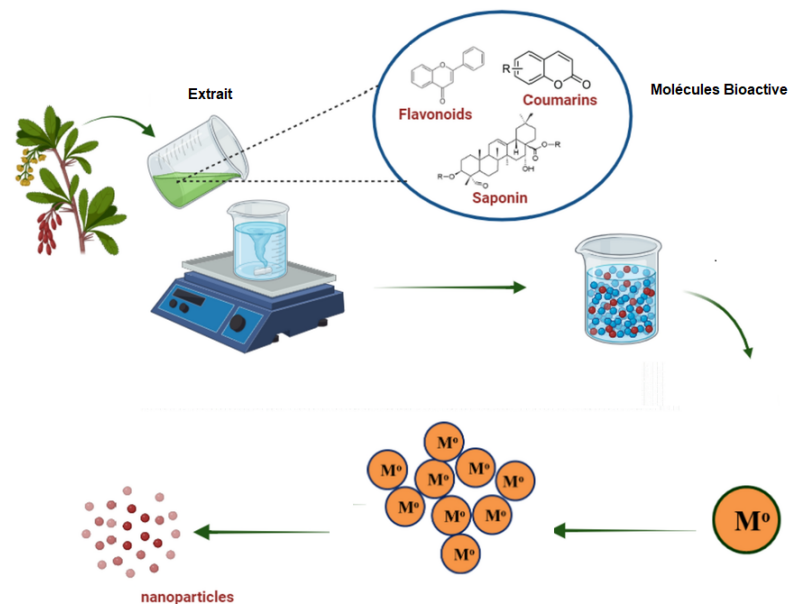


Figure II.10 : Schéma de la procédure de synthèse la plus courante des M-O NPs [18].

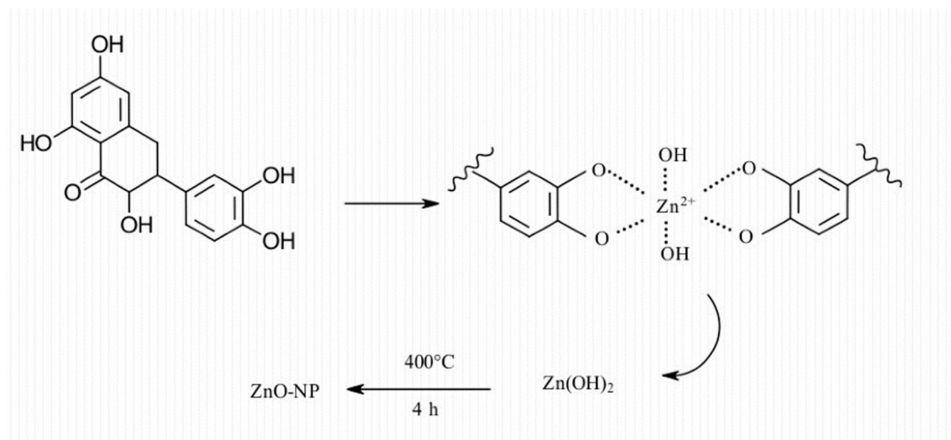


Figure II.11 : Mécanisme proposé de formation des ZnO NP de ZnO utilisant la synthèse verte [20]

II.2.5 Profil chimique de l'Oignon de Ciboule (Oignon Vert) et de *Retama monosperma L. (Boiss)*

L'oignon vert, cultivé depuis plus de 4000 ans et originaire d'Asie centrale, est largement consommé à travers le monde. La production annuelle mondiale, estimée à environ 25 millions de tonnes, génère d'importants volumes de déchets organiques, principalement constitués de pelures, racines et résidus végétaux. Ces sous-produits représentent un défi environnemental et économique majeur en raison de leur contribution à l'émission de gaz à effet de serre et à

la pollution des sols et des eaux.

La valorisation de ces déchets s'impose comme une solution durable, avec des approches telles que le compostage, la biométhanisation et la transformation en produits à haute valeur ajoutée, afin de réduire leur impact écologique et répondre aux exigences réglementaires croissantes.

L'oignon vert contient des composés bioactifs associés à divers avantages pour la santé et la nutrition, notamment des propriétés anti-inflammatoires, antioxydantes, anti-obésité, antidiabétiques, anticancéreuses, anti-allergiques, protectrices pour le système cardiovasculaire et les voies respiratoires, ainsi que des effets neuroprotecteurs et bactériostatiques [137].

Les oignons verts se distinguent par leur richesse exceptionnelle en composés phénoliques, ce qui leur confère un rôle central dans l'alimentation quotidienne humaine [138]. Parmi les composés phénoliques, les flavonoïdes occupent une place importante en tant que polyphénols essentiels présents dans les aliments. Ces flavonoïdes se classent en plusieurs catégories selon leur structure chimique, incluant les flavonols, flavones, flavanones, isoflavones, flavanols et anthocyanidines (Figure II.12).

De nombreuses études ont été consacrées à l'identification des flavonoïdes dans les oignons verts [139]. Plus de 25 flavonols différents ont été détectés dans ce légume. Parmi ces flavonols, sept composés principaux ont été mis en évidence [140]. :

- L'aglycone de la quercétine,
- Le monoglycoside de la quercétine,
- Les diglucosides de la quercétine,
- L'isorhamnétine, un dérivé méthylé de la quercétine,
- Le monoglycoside d'isorhamnétine,
- La rutine

Retama monosperma L. (Boiss), connue en arabe sous le nom de "R'tam", est une plante médicinale à structure de buisson vivace et à cladodes persistants (tiges photosynthétiques) [141]. Toutes les parties de la plante, y compris les graines, les fleurs, les racines et les feuilles, sont riches en composés bioactifs tels que les flavonoïdes, les polyphénols, les tanins condensés et les alcaloïdes. Ces composés, en particulier ceux contenant des groupes hydroxyles (O-H) (Figure. II.13), font d'elle une excellente candidate pour la biosynthèse de nanoparticules [142, 21].

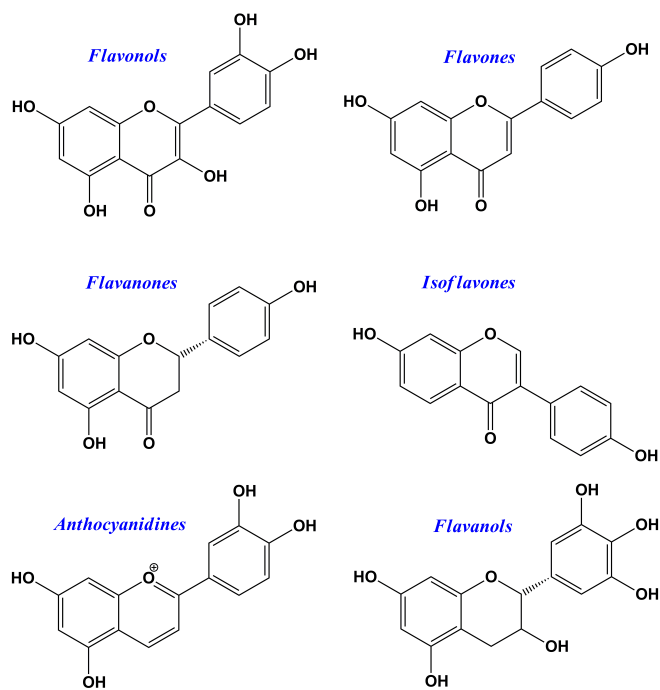


Figure II.12 : Illustration de certaine biomolécule présente dans toutes les parties de l'Oignon Vert.

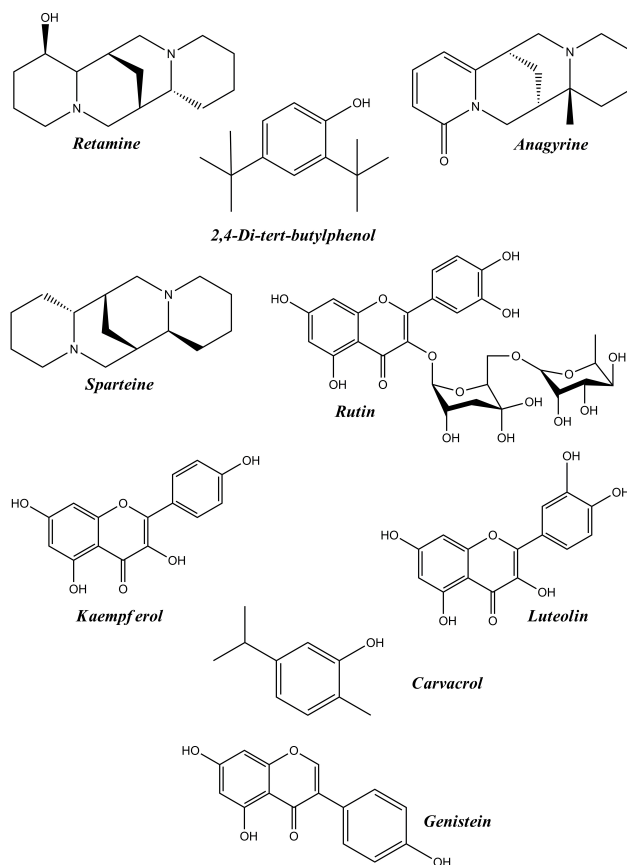


Figure II.13 : Structures chimiques des composés bioactifs extraits des tiges de *Retama monosperma* L. (Boiss) [21].

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique puissante largement utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure atomique et moléculaire d'un matériau (structure cristalline), ainsi que sa composition en phases et d'autres caractéristiques structurales. Pour ce faire, un échantillon est exposé à un rayonnement X incident.

Les intensités et les angles de diffusion des rayons X sont mesurés lorsque le matériau les diffuse. L'intensité des rayons X diffusés est représentée en fonction de l'angle de diffusion, permettant ainsi de déterminer la structure cristalline par l'analyse des positions et des intensités des pics de diffraction.

Outre la caractérisation des positions moyennes des atomes dans le cristal, il est possible d'analyser les écarts entre la structure réelle et la structure idéale, qui peuvent être causés par des contraintes internes ou des défauts [22].

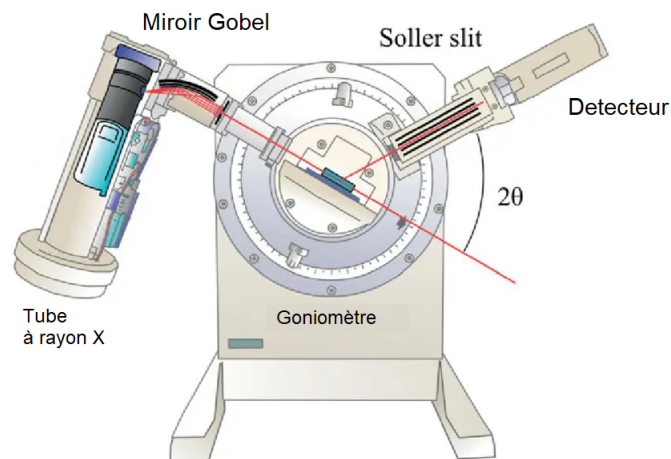


Figure II.14 : Représentation schématique de la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano [22].

a. Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est réalisée sur un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano (Figure II.14). Un motif de diffraction est obtenu, représentant l'intensité des lignes en fonction de l'angle de détection 2θ .

La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aux distances interplanaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles (Figure II.15).

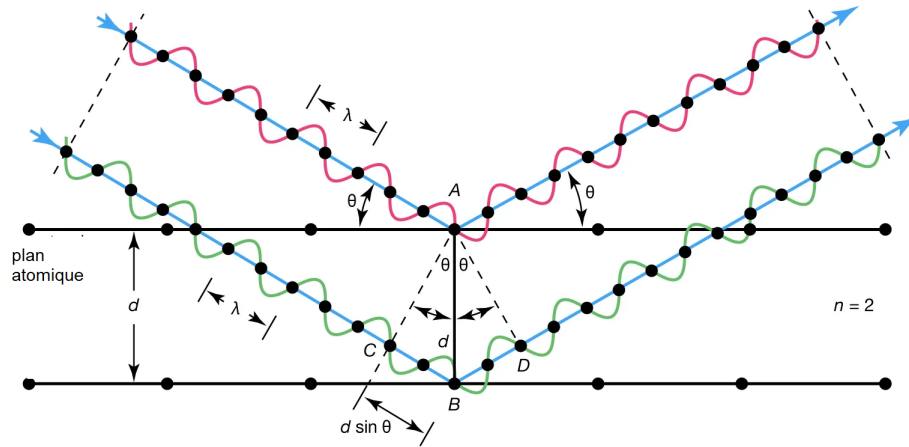


Figure II.15 : Schéma de diffraction des rayons X [22].

b. Détermination des distances interatomiques et des paramètres de la maille

Les distances interplanaires des différents plans (hkl) sont calculées en utilisant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

Où :

- λ : la longueur d'onde du rayonnement X diffracté,
- n : l'ordre de diffraction,
- d_{hkl} : l'espacement interplanaire du plan cristallographique correspondant,
- θ_{hkl} : l'angle de diffraction.

En comparant un diffractogramme avec les cartes de référence JCPDS, il est possible de déterminer les paramètres de la maille. Pour le ZnO (réseau hexagonal), la relation entre les espacements interplanaires des plans (hkl) et les paramètres cristallographiques est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.5})$$

c. Détermination de la taille des cristallites

Un cristal parfait possède une extension infinie dans toutes les directions. Cependant, en pratique, la taille finie des cristaux entraîne une déviation par rapport à la perfection

cristalline, ce qui se manifeste par un élargissement des pics de diffraction. L'analyse de la largeur des pics fournit des informations clés sur la taille des cristallites et les déformations du réseau. Ces déformations peuvent provenir de défauts tels que les dislocations [23].

La Figure II.16 montre un exemple de spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de ZnO commercial préparé dans une structure hexagonale wurtzite.

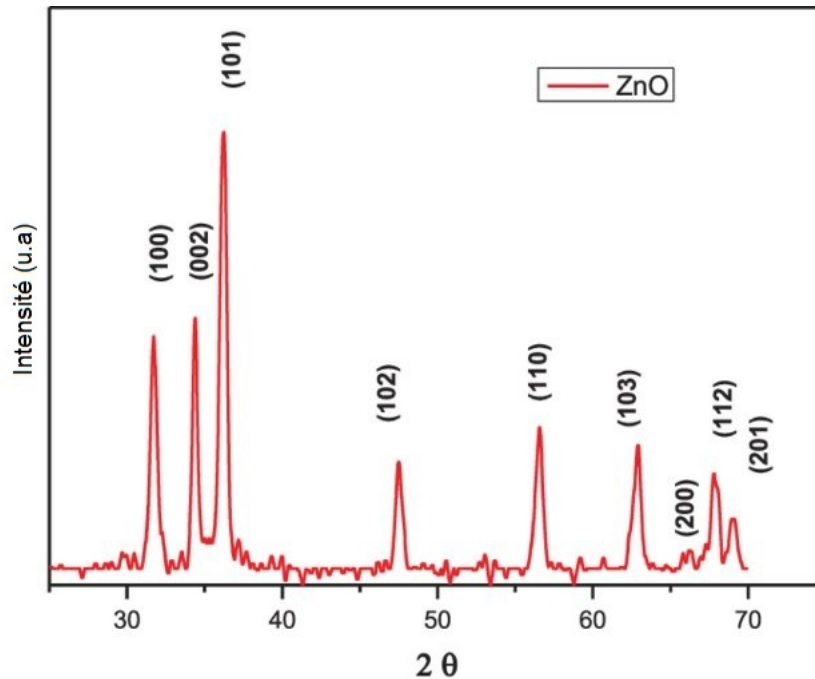


Figure II.16 : Spectre de diffraction des rayons X de poudre de ZnO commerciale [23].

L'analyse des profils de diffraction des rayons X est une méthode efficace pour évaluer la taille des cristallites et la déformation du réseau. En 1918, Paul Scherrer a introduit l'équation suivante pour calculer la taille moyenne des nanocristallites (D) :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

Où :

- λ : la longueur d'onde du rayonnement X ($\text{CuK}\alpha$),
- K : le facteur de forme (≈ 0.9),
- β_{hkl} : la largeur à mi-hauteur complète (FWHM) des pics,
- θ : l'angle de diffraction.

II.3.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique couramment utilisée pour étudier les nanoparticules de ZnO, car elle est sensible à la taille et à la forme des particules. Cette méthode permet d'analyser les transitions électroniques dans les orbitales atomiques, fournissant ainsi des informations précieuses sur les propriétés optiques des nanoparticules. De plus, la spectroscopie UV-Visible est non destructive et permet des mesures rapides, ce qui en fait un outil de caractérisation idéal pour les nanoparticules de ZnO [24]. Les principes fondamentaux de la spectroscopie UV-Visible reposent sur l'interaction de la lumière avec la matière. Lorsqu'une molécule ou une nanoparticule absorbe de la lumière UV ou visible, les électrons dans les orbitales atomiques sont excités et passent à des niveaux d'énergie plus élevés. Cette transition électronique est détectée par la spectroscopie UV-Visible et est représentée graphiquement sous forme de spectre. En outre, des équations fondamentales, telles que la loi de Beer-Lambert, sont utilisées pour quantifier la concentration d'échantillons dans la solution, permettant ainsi une caractérisation quantitative [143].

$$A = \alpha l C = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

- A : absorbance,
- α : coefficient d'absorption en $L.mol^{-1} .cm^{-1}$.
- l : longueur du chemin optique dans le liquide (largeur de la cellule).
- C : concentration du composé étudié en $mol.L^{-1}$.
- I_0 est l'intensité initiale
- I l'intensité après passage à travers la cuvette .

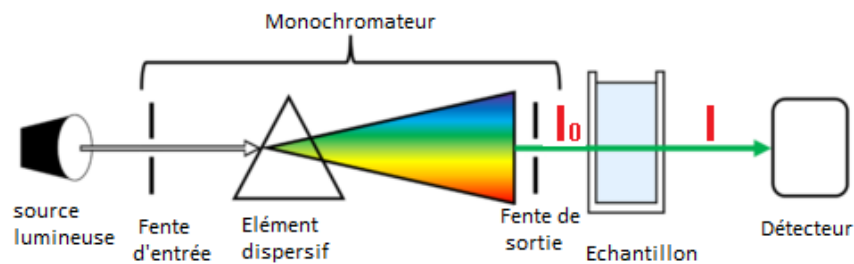


Figure II.17 : Instrumentation et principe de fonctionnement d'un UV-Visible [24].

Les spectres d'absorption permettent également de déduire l'énergie de la bande interdite E_g en utilisant le diagramme de Tauc [24] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (\text{II.8})$$

Le coefficient d'absorption des échantillons est représenté par α , l'énergie des photons par $h\nu$, l'absorbance par A , la bande interdite par E_g , et une constante dépendant de la nature de la bande interdite par m , où $m = \frac{1}{2}$ pour les semi-conducteurs à bande interdite directe et $m = 2$ pour les semi-conducteurs à bande interdite indirecte.

II.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisant la réflexion totale atténuée (ATR) est une technique analytique puissante permettant d'identifier les groupes fonctionnels des matériaux organiques et inorganiques en mesurant les spectres d'absorption et d'émission. Les bandes d'absorption infrarouge permettent d'identifier les composants et les structures moléculaires.

Les spectromètres FTIR sont largement utilisés dans des domaines variés, tels que la synthèse organique, la science des polymères, l'ingénierie pétrochimique, l'industrie pharmaceutique et l'analyse alimentaire [24].

a. Principe de la spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR repose sur l'interaction des radiations infrarouges avec les vibrations moléculaires. Lorsque le rayonnement infrarouge interagit avec un échantillon, il induit des vibrations moléculaires qui incluent l'étirement et la flexion des liaisons chimiques entre les atomes. La fréquence du rayonnement influence directement ces vibrations et dépend des propriétés de la liaison chimique, notamment la masse des atomes et la force de la liaison. En conséquence, l'analyse des vibrations moléculaires fournit des informations essentielles sur la structure moléculaire [144].

La technique FTIR utilise un interféromètre de Michelson (Figure II.18) pour transformer les données collectées dans le domaine temporel (interférogramme) en un spectre dans le domaine fréquentiel, grâce à l'application de la transformée de Fourier. Ce processus est nettement plus rapide que celui des spectromètres infrarouges traditionnels à base de monochromateurs, avec des mesures jusqu'à 100 fois plus rapides [24].

Les spectromètres FTIR comprennent plusieurs composants fondamentaux : une source de rayonnement infrarouge, un interféromètre équipé d'un miroir mobile, des détecteurs spécifiques et un ordinateur pour l'acquisition et l'analyse des données. Avant toute mesure, le spectromètre FTIR doit être calibré pour garantir des résultats fiables. En général, les échantillons solides, en poudre ou liquides, organiques ou inorganiques, nécessitent une préparation appropriée, comme la création de pastilles solides ou de couches minces, avant l'enregistrement des spectres [145].

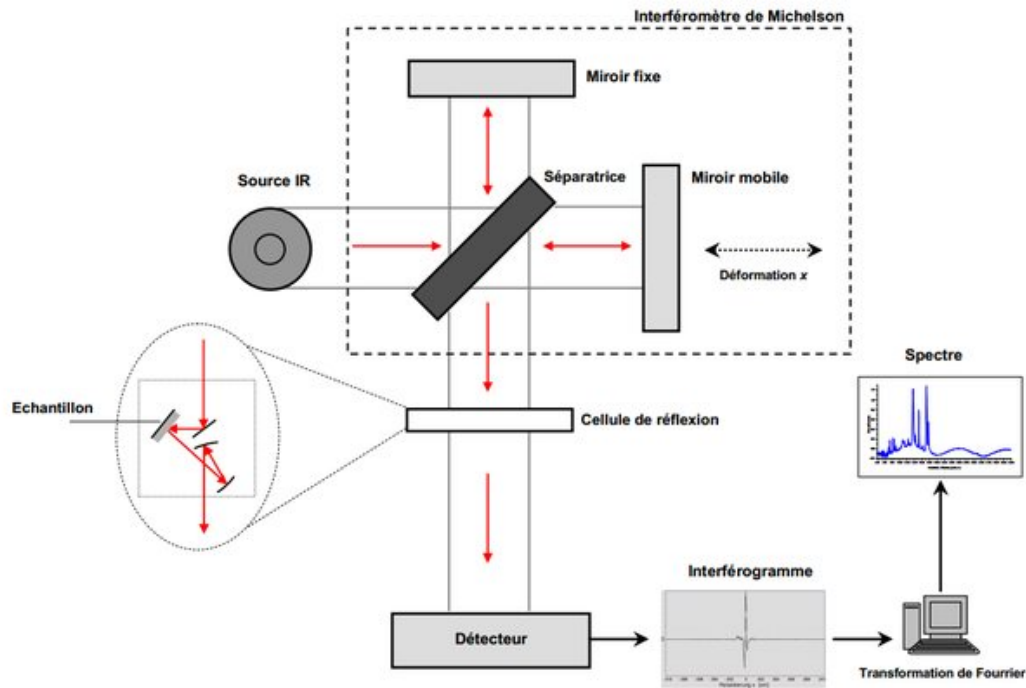


Figure II.18 : Schéma du principe de la spectroscopie FTIR [25].

b. Applications de la spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR est utilisée pour :

- Identifier les groupes fonctionnels (par exemple, $-OH$, $-CH$, $-CO$, $-NH$) dans des échantillons organiques et inorganiques.
- Étudier les interactions chimiques, notamment les liaisons hydrogène et les interactions ioniques.
- Caractériser les nanoparticules et analyser leurs propriétés de surface.
- Suivre les modifications chimiques, comme les réactions d'oxydation ou de polymérisation.

Un spectre FTIR typique présente des bandes d'absorption à des fréquences spécifiques, exprimées en nombre d'ondes (cm^{-1}), qui sont attribuées à des vibrations moléculaires caractéristiques. Quelques exemples :

- Une bande autour de 3300 cm^{-1} correspond souvent à l'étirement des groupes $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}$.
- Une bande autour de 2900 cm^{-1} est généralement associée aux étirements $-\text{CH}$.
- Une bande autour de 1700 cm^{-1} correspond à l'étirement de la liaison $\text{C} = \text{O}$.

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument scientifique de pointe utilisé pour observer des échantillons à une échelle nanométrique. Cette technique repose sur les interactions entre un faisceau d'électrons émis par une source et la matière constituant l'échantillon (Figure II.19), permettant ainsi d'obtenir des images détaillées, notamment en trois dimensions, des surfaces des échantillons. La MEB est largement utilisée pour examiner la morphologie, la microstructure et la composition chimique des échantillons à l'échelle nanométrique, aussi bien dans les laboratoires de recherche que dans les industries diverses [146].

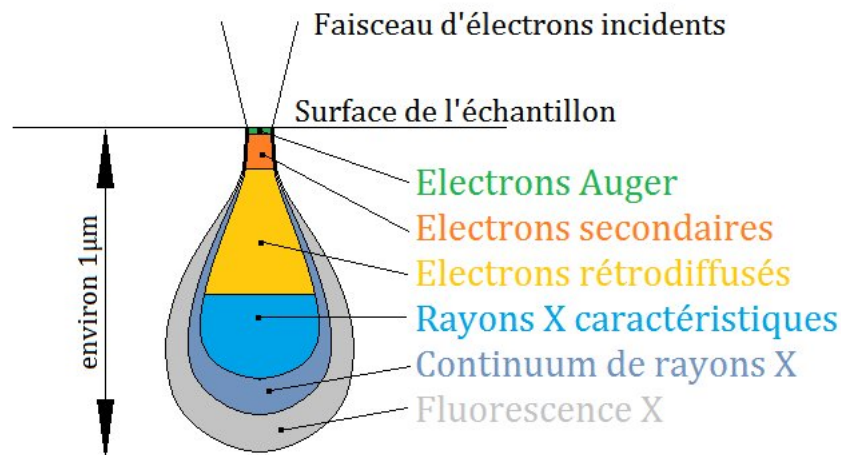


Figure II.19 : Poire d'interaction de Microscopie Électronique à Balayage [26].

a. Principe de fonctionnement du MEB

La microscopie électronique à balayage repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons de haute énergie (typiquement entre 5 et 20 keV) dirigé vers la surface de l'échantillon. Ce faisceau interagit avec un volume microscopique de l'échantillon, générant divers signaux

qui fournissent des informations détaillées sur sa structure et sa composition. Ces signaux permettent de créer des images tridimensionnelles de l'échantillon observé, avec une résolution pouvant atteindre environ 20 nm et un grossissement pouvant aller jusqu'à 300 000 fois .

Les particules de l'échantillon sont examinées à l'aide de différents détecteurs, ce qui permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les interactions des électrons primaires avec l'échantillon génèrent plusieurs types de signaux, tels que :

- La rétrodiffusion des électrons.
- L'absorption des électrons primaires.
- L'émission de photons X.

Chaque type de signal apporte des informations spécifiques sur la topographie et/ou la composition chimique de la surface de l'échantillon. Par exemple, les signaux caractéristiques des rayons X et des électrons Auger permettent d'obtenir des informations précises sur la nature chimique de l'échantillon. La MEB est qualifiée de méthode "non destructive", car les rayons X produits lors des interactions électroniques n'entraînent aucune altération du volume de l'échantillon, autorisant ainsi des analyses répétées sur un même matériau [147].

b. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS))

Le MEB est accompagné par la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS), cette technique analytique largement utilisée avec la microscopie électronique à balayage. Elle permet de déterminer de manière précise la composition élémentaire des échantillons en mesurant les énergies des rayons X émis lorsqu'ils interagissent avec l'échantillon. Lorsque les rayons X interagissent avec l'échantillon, ils ont la capacité d'arracher des électrons situés dans les niveaux internes des atomes qui le composent. Cette interaction conduit à la création de lacunes électroniques au sein de l'échantillon. Lorsque les électrons des couches externes d'un atome se déplacent pour occuper les emplacements laissés vacants par d'autres électrons, ce mouvement entraîne la libération d'énergie.

Cette énergie se manifeste sous forme de rayons X qui sont spécifiques à l'élément chimique en question. Les rayons X, une fois captés par un détecteur, sont ensuite soumis à une analyse approfondie visant à identifier et à quantifier les différents éléments chimiques présents dans l'échantillon [148].

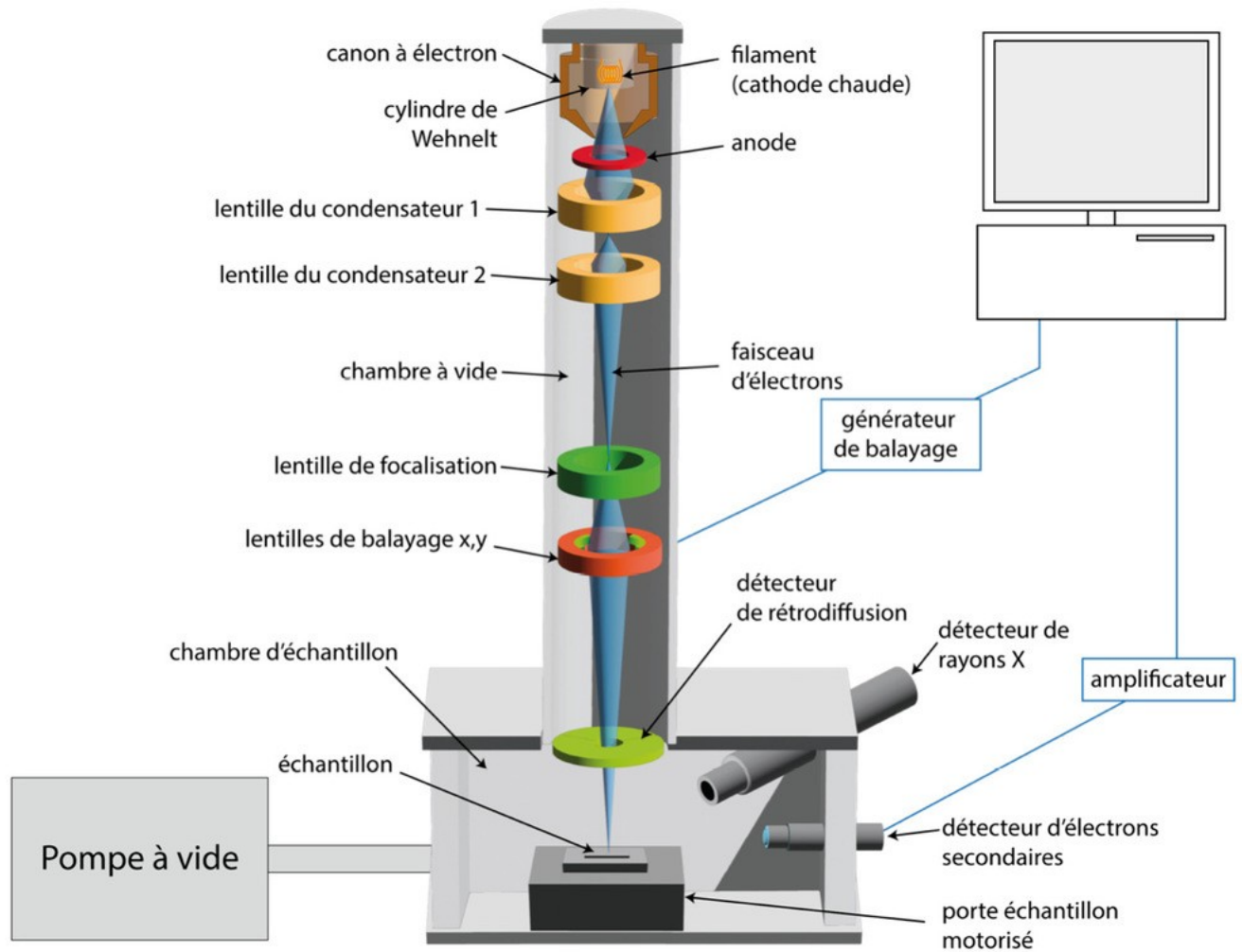


Figure II.20 : Principe de fonctionnement de la MEB.

c. Applications de la MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil essentiel pour la caractérisation des nanoparticules, en raison de sa capacité à produire des images de haute résolution et de sa grande profondeur de champ. Elle permet notamment :

- D'observer avec précision la forme, la taille et la répartition spatiale des particules.
- De caractériser la morphologie des échantillons.
- D'analyser en détail la composition chimique et les propriétés des surfaces.

Grâce à ces capacités, la MEB constitue une technologie incontournable pour l'analyse approfondie des nanoparticules et autres matériaux à l'échelle nanométrique [146].

II.3.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique avancée d'imagerie utilisée pour observer les détails structuraux internes d'un échantillon avec une résolution atomique. Contrairement au microscope électronique à balayage (MEB), qui permet d'analyser la surface des échantillons, le MET offre la possibilité de visualiser la structure interne en projetant un faisceau d'électrons à travers un échantillon mince. Cette méthode est particulièrement employée lorsque la résolution du MEB s'avère insuffisante, notamment pour analyser la taille et la forme des grains.

Le MET permet d'effectuer une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et sur la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Pour permettre cette transmission, les échantillons doivent être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons.

La microscopie électronique en transmission offre une large gamme d'informations, notamment sur l'épaisseur des couches dans des empilements complexes, la morphologie des matériaux, leur structure, la nature des défauts cristallins, l'orientation cristalline, ainsi que la taille des grains dans le cas d'échantillons polycristallins [4].

Le fonctionnement du MET repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons de haute énergie (typiquement entre 80 et 300 keV) et un échantillon extrêmement mince (généralement d'une épaisseur inférieure à 100 nm). Les étapes principales du processus sont illustrées dans la Figure II.21 :

- **Génération du faisceau d'électrons** : Un canon à électrons génère un faisceau d'électrons accélérés grâce à une différence de potentiel élevée.
- **Interaction avec l'échantillon** : Le faisceau traverse l'échantillon mince, subissant des interactions élastiques et inélastiques. Les électrons transmis contiennent des informations sur la structure interne de l'échantillon.
- **Formation de l'image** : Les électrons transmis sont collectés par un système de lentilles électromagnétiques, puis projetés sur un écran fluorescent ou capturés par une caméra CCD.

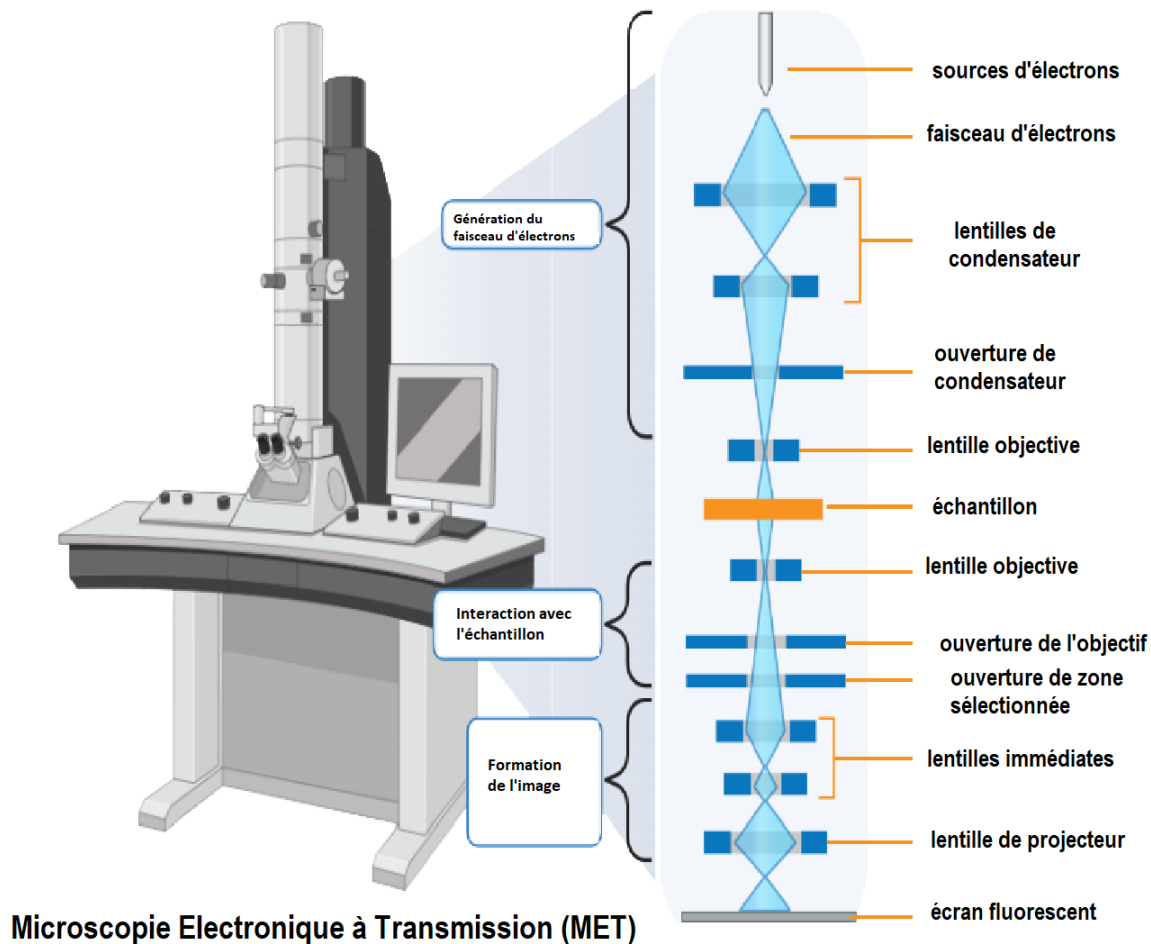


Figure II.21 : Principe de fonctionnement de la MET [26].

II.3.6 Diffusion de la lumière dynamique (DDL)

La Diffusion de la Lumière Dynamique (DDL) est une technique basée sur la mesure des fluctuations de la lumière dispersée par une solution contenant des nanoparticules en mouvement brownien. Ces fluctuations résultent des mouvements aléatoires des nanoparticules dans le liquide. La DDL fournit des informations essentielles, notamment sur la taille hydrodynamique des particules, leur distribution de taille et leur polydispersité.

Le phénomène de diffusion est décrit par la théorie de Mie et les méthodes de corrélation de la lumière. Cette technique permet d'obtenir des résultats rapides et non destructifs sur l'échantillon. Toutefois, elle est sensible aux agrégats et aux contaminants, nécessitant une interprétation prudente des résultats.

a. Principe de fonctionnement

Dans cette technique (Figure II.22), une solution contenant des particules en mouvement est exposée à une lumière monochromatique intense, généralement produite par un laser. Cette interaction provoque un décalage Doppler dû au mouvement des particules, modifiant la longueur d'onde de la lumière incidente. L'amplitude de cette variation de longueur d'onde est directement liée à la taille des particules. Ce processus permet d'évaluer la distribution granulométrique, le mouvement des particules dans le milieu, ainsi que de mesurer leur coefficient de diffusion en utilisant des fonctions d'auto-corrélation. La diffusion dynamique de la lumière (DDL) est ainsi l'une des techniques les plus couramment utilisées pour estimer avec précision la taille et la distribution des particules [148].

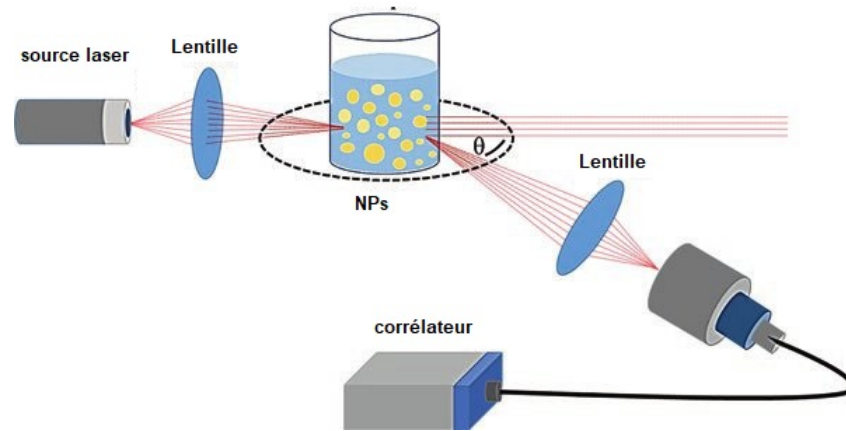


Figure II.22 : Représentation du principe de diffusion dynamique de la lumière (DDL) [27].

b. Protocoles de mesure en DDL

Les protocoles de mesure en DDL suivent des étapes rigoureuses afin de garantir des résultats précis et reproductibles. Cela inclut une préparation soignée de l'échantillon, qui doit être correctement dilué et débarrassé de toute impureté susceptible d'altérer les mesures. Il est également crucial de sélectionner le bon angle de diffusion et la longueur d'onde adaptée en fonction de la taille et des propriétés des nanoparticules à caractériser.

La durée des mesures doit être suffisante pour assurer une analyse statistique fiable, tout en évitant la photodégradation des échantillons sensibles à la lumière. Enfin, la calibration régulière de l'instrument de mesure est essentielle pour garantir la fiabilité des résultats [149].

II.3.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode analytique qui permet d'étudier les vibrations moléculaires et de caractériser la structure chimique des matériaux. Cette technique spectroscopique fournit des informations détaillées sur la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés électroniques des échantillons. Grâce à sa polyvalence, elle est largement utilisée dans divers domaines, notamment la chimie, la biologie, la physique et les sciences des matériaux. La compréhension des principes fondamentaux de la spectroscopie Raman et de son fonctionnement permet d'explorer ses nombreuses applications, ses avantages et ses limites, ainsi que les récentes avancées technologiques dans ce domaine [150].

a. Principe de fonctionnement

En spectroscopie Raman, l'échantillon est irradié par une lumière monochromatique, généralement issue d'un laser, qui possède une énergie fixe supérieure à celle des vibrations moléculaires (Figure II.23). Lors de l'interaction entre la lumière incidente et les molécules, celles-ci sont temporairement excitées dans un état énergétique dit "virtuel". Le retour à l'état fondamental, appelé désexcitation, peut s'effectuer selon trois mécanismes principaux [151] :

- **Diffusion Rayleigh élastique** : La désexcitation se produit à la même fréquence que celle de l'excitation initiale. Ce phénomène est dominant, mais n'apporte pas d'informations spectroscopiques.
- **Diffusion Raman inélastique Stokes** : La désexcitation se produit à une fréquence inférieure à celle de l'excitation, correspondant à un gain d'énergie vibrationnelle par la molécule.
- **Diffusion Raman inélastique anti-Stokes** : La désexcitation se produit à une fréquence supérieure à celle de l'excitation, correspondant à une perte d'énergie vibrationnelle par la molécule.

Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) résultantes fournissent des informations caractéristiques sur la nature chimique, les vibrations moléculaires et les propriétés structurales des matériaux. Contrairement à la diffusion Rayleigh, les transitions Raman inélastiques sont directement liées aux fréquences de vibration des molécules.

La spectroscopie Raman partage des similitudes avec la spectroscopie infrarouge (IR),

car toutes deux explorent les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels. Cependant, la spectroscopie Raman est particulièrement sensible aux changements de polarisation des liaisons chimiques, ce qui la rend complémentaire à l'IR. Elle permet de révéler des détails sur la symétrie moléculaire, les distances interatomiques, les constantes de force et les structures cristallines.

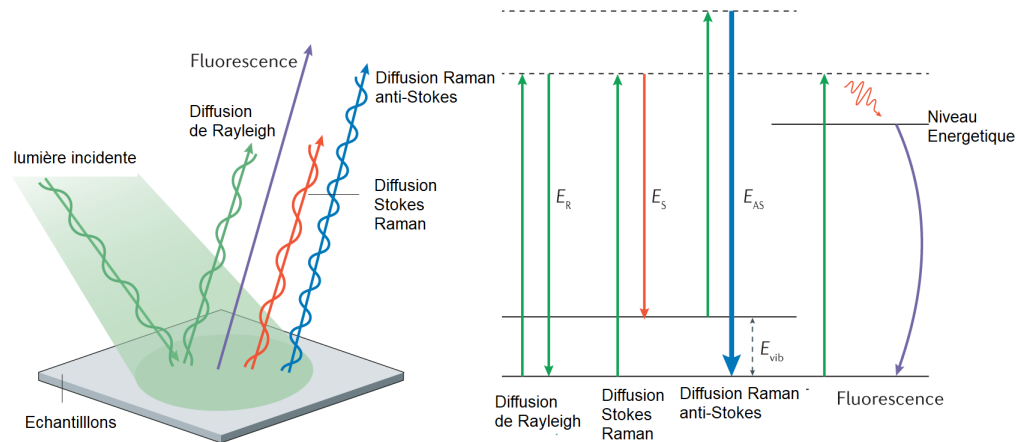


Figure II.23 : Les différentes transitions énergétiques observées lors d'une analyse Raman [28].

Ainsi, un spectre Raman représente une signature vibrationnelle et rotationnelle unique d'un matériau à l'échelle moléculaire ou cristalline (Figure II.24). Ce spectre se compose de raies d'intensité variable, dont les positions correspondent aux fréquences de vibration spécifiques des molécules, conformément aux règles de sélection imposées par la symétrie moléculaire [4].

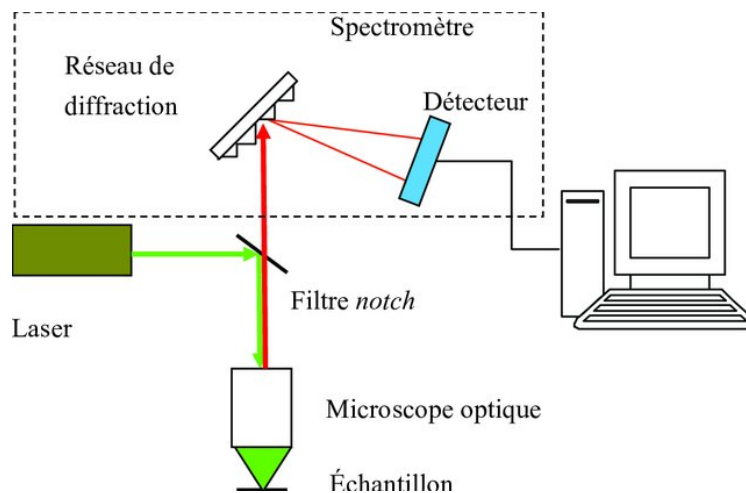


Figure II.24 : Schéma de principe du spectromètre Raman [29].

b. Échantillonnage et préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape cruciale en spectroscopie Raman, car elle influence directement la qualité et la précision des résultats obtenus. Il est essentiel de s'assurer que l'échantillon soit homogène et représentatif de la composition globale. Les étapes de préparation peuvent inclure le broyage, la dilution, l'utilisation de substrats spécifiques ou encore la manipulation sous atmosphère contrôlée pour éviter l'altération de l'échantillon.

Des conditions expérimentales appropriées doivent être respectées pour minimiser les interférences, telles que la fluorescence ou les effets de la lumière ambiante. Par ailleurs, il est recommandé de calibrer régulièrement l'instrument pour garantir des mesures fiables et reproductibles [152].

II.4 Phénomènes et mécanismes d'élimination des colorants des eaux usées

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et éliminer les polluants organiques présents dans les rejets industriels [153], telles que l'osmose inverse, le transfert d'ions et la filtration (comme l'ultrafiltration, la microfiltration ou la nanofiltration). Ces méthodes peuvent engendrer plusieurs inconvénients, tels que la production de boues, l'encrassement des membranes, les difficultés d'élimination, de manutention et d'autres difficultés techniques [154].

D'autre part, les techniques biologiques exploitant des micro-organismes et des enzymes pour le traitement des effluents de teintures, bien que considérées comme écologiques, sont limitées, moins efficaces, longues et peu performantes pour traiter certains types de déchets [155]. En revanche, les méthodes chimiques, y compris l'oxydation, l'électrochimie, la photolyse et la coagulation-floculation, ont montré une efficacité supérieure pour l'élimination des colorants, avec des taux d'élimination variant entre 88% et 99%. Toutefois, ces méthodes ont été rapportées comme étant relativement plus coûteuses par rapport aux méthodes physiques et biologiques. De plus, des méthodes telles que la sédimentation, la filtration, et les technologies chimiques et membranaires sont limitées par des coûts d'exploitation et de maintenance élevés [156]. En raison des lacunes et des inconvénients des méthodes mentionnées ci-dessus, la recherche s'est concentrée sur la photocatalyse hétérogène. Cette dernière a suscité un intérêt croissant en raison de sa nature non toxique, de son coût relativement bas et de sa faible consommation d'énergie.

II.4.1 Adsorption

L'adsorption est un mécanisme clé dans le traitement des eaux usées, souvent employé pour éliminer les colorants nocifs présents dans les effluents industriels. Ce processus repose sur l'adhésion des molécules de soluté, ici les colorants, à la surface des matériaux adsorbants, tels que les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs). Ces nanoparticules, en raison de leur vaste surface spécifique, offrent un espace idéal pour l'interaction avec les molécules de colorant [157].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être classés principalement en adsorption physique et chimique. La première, souvent réversible, découle d'interactions de van der Waals et de forces électrostatiques, tandis que la seconde implique la formation de liaisons chimiques plus fortes et est généralement irréversible. Dans le cas des nanoparticules de ZnO, leur capacité à former des complexes avec divers colorants résulte d'interactions chimiques, accentuant ainsi leur efficacité (Figure II.25).

Ou les groupes fonctionnels présents à la surface des nanoparticules peuvent réagir avec les groupes hydroxyles ou amines des colorants, conduisant à une considérable rétention de ces derniers. Cela souligne l'importance de caractériser les propriétés de la surface des nanoparticules pour maximiser leur potentiel adsorbant [158].

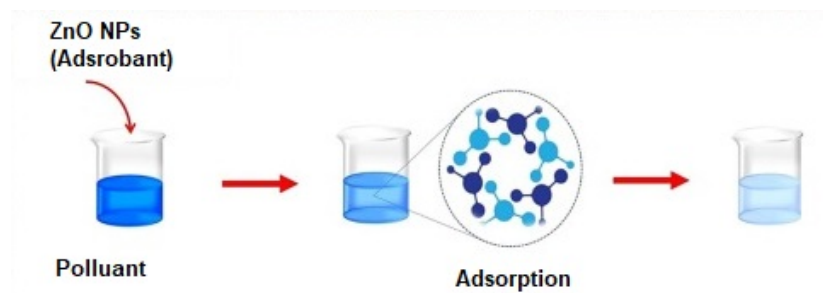


Figure II.25 : Schéma de principe de l'adsorption [30].

L'adsorption peut être influencée par divers facteurs, notamment la taille des particules, le pH du milieu, la température, et la concentration initiale du colorant, tous cruciaux pour optimiser l'efficacité de l'élimination des polluants.

De plus, l'intégration de ces technologies d'adsorption dans des systèmes de traitement plus larges, combinée à d'autres méthodes telles que la photocatalyse ou l'oxydation avancée, peut créer des processus synergétiques qui maximisent l'efficacité de l'élimination des contaminants. En somme, l'adsorption, utilisant des nanoparticules de ZnO, s'affirme comme une

technique valorisante et indispensable dans la quête d'une eau plus propre et durable [157].

II.4.2 Oxydation avancée

L'oxydation avancée (OA) constitue une approche innovante et performante dans le domaine du traitement des eaux usées, notamment pour l'élimination des colorants. Ce procédé repose sur la génération de radicaux hydroxyles (OH^\bullet), issus de divers agents oxydants, capables de décomposer les contaminants organiques complexes en sous-produits moins nocifs. Parmi les techniques couramment utilisées figurent l'emploi du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone et la photolyse, souvent combinés à des systèmes catalytiques [159].

Les applications pratiques des procédés d'oxydation avancée, couplés à des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), sont nombreuses. Plusieurs études ont démontré que cette méthode permet une réduction significative de la toxicité des effluents industriels, en améliorant les taux de décoloration et en diminuant la charge polluante.

Grâce à l'intégration de dispositifs de contrôle et de suivi des paramètres, cette approche pourrait servir de modèle pour le traitement des eaux usées à grande échelle, tant dans les milieux urbains qu'industriels. Ainsi, l'oxydation avancée ne constitue pas seulement une solution prometteuse pour l'élimination des colorants, mais elle contribue également à l'enrichissement des connaissances et des pratiques liées aux technologies de purification de l'eau, répondant efficacement aux enjeux environnementaux actuels [159].

II.4.3 Photocatalyse

La photocatalyse utilise les NPs et les adsorbants, comme les charbons activés et les hydrogels, qui ont montré un potentiel très considérable. Cette méthode vise à réduire la concentration des colorants toxiques dans l'environnement, minimisant ainsi leurs impacts négatifs sur les écosystèmes et la santé publique. La photocatalyse est capable de décomposer les colorants organiques en composés inoffensifs. Pour remédier à ces problèmes, de nombreuses recherches ont été consacrées au développement de technologies durables pour la dégradation et l'élimination des colorants dans les eaux usées industrielles [160].

a. Définition

La photocatalyse est un phénomène d'accélération et d'activation d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une espèce réactive appelée le photocatalyseur, qui

ne subit aucune modification lors du processus.

Ce phénomène est à la base de nombreuses recherches dans le domaine de la dépollution, notamment celle de l'eau, car il présente plusieurs avantages, tels que l'absence de sous-produits, un faible coût énergétique, et une faible production de rejets secondaires avec un impact écologique réduit. L'objectif de la photocatalyse est d'oxyder les polluants organiques présents dans l'eau (résidus de médicaments, colorants textiles ou alimentaires, etc.) et de les minéraliser, c'est-à-dire les convertir en molécules non nocives telles que H_2O ou CO_2 [31].

Les photocatalyseurs sont des solides capables de promouvoir des réactions catalytiques en présence de lumière sans être consommés dans le processus [161]. Le TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , WO_3 , CeO_2 , ZnO et d'autres matériaux semi-conducteurs sont utilisés dans les réactions photocatalytiques et peuvent être employés comme photocatalyseurs en raison de leur capacité à décolorer les eaux usées contenant des colorants [162].

La bande interdite joue un rôle crucial dans la dégradation photocatalytique. La modification des nanomatériaux abaisse le gap énergétique et améliore l'efficacité photocatalytique.

En raison de ses propriétés, de son coût inférieur à celui des autres catalyseurs et de sa disponibilité facile, le ZnO a été l'un des photocatalyseurs les plus populaires. Il possède également une excellente efficacité quantique et une capacité d'absorption solaire, ce qui conduit à une activité photocatalytique plus élevée. Comparé au TiO_2 , les nanoparticules de ZnO ont un rapport surface/volume élevé, une grande capacité d'absorption des UV et une longue durée de vie [163].

b. Principe de fonctionnement

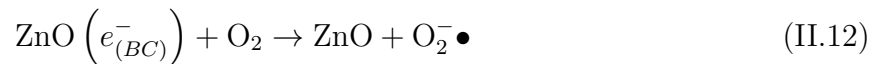
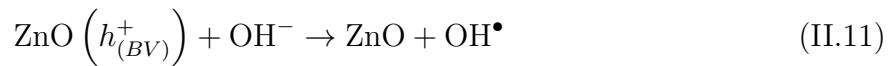
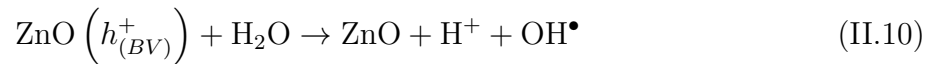
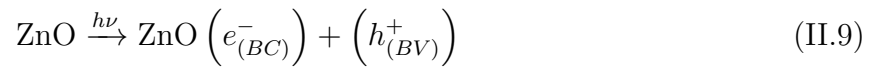
Lorsque le photocatalyseur reçoit un photon possédant l'énergie nécessaire $h\nu \geq E_g$ pour être absorbé, un des électrons de sa bande de valence, chargé négativement, peut passer à la bande de conduction, laissant ainsi un trou positif dans la bande de valence. Il se crée alors une paire électron-trou (e^-/h^+).

La réaction entre l'électron et le trou avec les espèces du milieu permet de créer des radicaux libres, des substances chimiques extrêmement réactives. Ces radicaux peuvent ensuite interagir avec les molécules de polluants organiques, à condition qu'elles soient préalablement adsorbées à la surface du photocatalyseur.

Il est important de souligner que la formation des paires d'électrons et de trous génère des charges électriques dans un milieu initialement neutre [31].

Le schéma réactionnel de la dégradation des polluants organiques : Lorsque le photocatalyseur ZnO NPs est irradié, la surface des nanoparticules reçoit un photon avec une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite, provoquant la génération de paires électron/trou. Les électrons libres (e^-) au niveau de la bande de valence (VB) absorbent l'énergie et sont excités vers la bande de conduction libre (CB). Cela laisse des trous (h^+) dans la VB, et les électrons et trous (porteurs de charge) migrent vers la surface des NPs de ZnO. À la surface, les trous (h^+) réagissent avec l'eau et les ions hydroxyles pour former des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), tandis que les électrons réagissent avec l'oxygène adsorbé pour produire des radicaux superoxyde ($O_2^- \bullet$) (équations II.10, II.11 et II.12), qui se transforment ensuite en peroxyde d'hydrogène (équations II.13, II.14, II.15, II.16 et II.17). Ce peroxyde d'hydrogène réagit avec les radicaux superoxydes pour former des radicaux hydroxyles, qui attaquent ensuite les polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur, produisant des produits intermédiaires (équation II.18).

Ces produits intermédiaires seront à leur tour attaqués par les radicaux hydroxyles restants, et ainsi de suite, jusqu'à leur minéralisation, c'est-à-dire leur dégradation en petites molécules inoffensives comme H_2O , CO_2 , etc. (équation II.19). La Figure suivante montre un diagramme schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des colorants utilisant des NPs de ZnO [31].



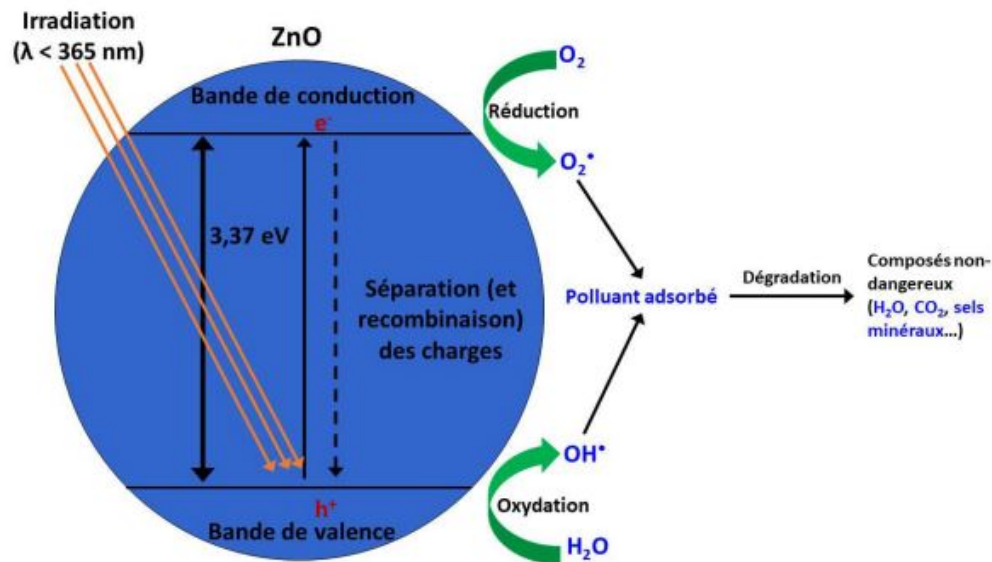
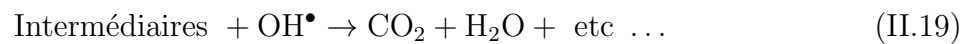
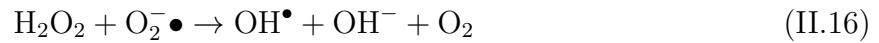
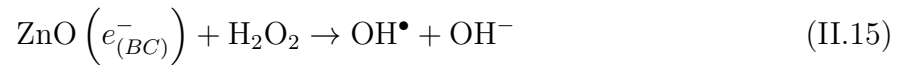


Figure II.26 : Schéma de principe de la photocatalyse [31].

c. Optimisation de performance photocatalytique

L'optimisation de la performance photocatalytique constitue un enjeu majeur dans le développement de matériaux avancés pour le traitement des polluants organiques. Parmi les photocatalyseurs les plus étudiés, ZnO NPs se distingue par ses propriétés optoélectroniques favorables, sa stabilité chimique et son coût relativement faible. Toutefois, ses performances dépendent fortement d'un ensemble de facteurs intrinsèques et extrinsèques qui influencent l'efficacité globale du processus photocatalytique. Une compréhension approfondie de ces facteurs et de leurs interactions est essentielle pour formuler des photocatalyseurs efficaces,

adaptés à des applications environnementales variées. Cette section examine les principaux éléments influençant la performance des photocatalyseurs à base de ZnO, en mettant l'accent sur les stratégies d'optimisation visant à améliorer leur rendement dans le cadre de la dégradation des contaminants organiques.

i. Taille des particules La taille des particules joue un rôle crucial dans l'efficacité de la photocatalyse. En effet, la dimension des particules influence directement la surface spécifique du matériau, ce qui affecte la disponibilité des sites actifs pour la réaction photochimique. Des particules plus petites présentent une surface relative plus grande par rapport à leur volume (SVR), ce qui favorise les interactions avec les molécules réactives telles que l'eau et le dioxyde de carbone, essentielles pour les processus de dégradation photocatalytique.

L'optimisation de la taille des particules de ZnO est également liée à la bande interdite du matériau. En général, la réduction de la taille des particules peut entraîner un élargissement de la bande interdite, ce qui modifie les propriétés électroniques et optiques du photocatalyseur. Cette variation influence à son tour l'absorption de la lumière, un facteur déterminant dans les réactions photocatalytiques. Les nanoparticules de ZnO, par exemple, présentent une plus grande capacité d'absorption de la lumière UV par rapport à leurs homologues de plus grande taille, rendant ainsi le matériau particulièrement efficace pour des applications de dégradation de polluants sous irradiation UV [164].

Des études ont démontré que les nanoparticules de ZnO ayant une taille inférieure à 100 nm présentent une grande efficacité dans l'élimination de colorants tels que le bleu de méthylène et le noir réactif 5, avec des taux d'élimination pouvant atteindre 99 % dans des conditions idéales [165].

ii. Dopage Le dopage, une technique couramment utilisée en physique des semi-conducteurs et en science des matériaux, consiste à introduire délibérément des atomes d'impuretés dans un matériau de base afin d'en modifier les propriétés électroniques, optiques ou structurales. Dans le cas des photocatalyseurs à base d'oxyde de zinc (ZnO), cette stratégie vise principalement à améliorer l'efficacité photocatalytique et à élargir le domaine d'application du matériau, notamment dans des secteurs tels que le traitement des eaux usées et la dépollution de l'air.

Les dopants fréquemment utilisés incluent des éléments de transition comme le fer (Fe),

le cobalt (Co) ou le cuivre (Cu), ainsi que des éléments non métalliques tels que l'azote (N), le soufre (S) ou le carbone (C). Le choix du dopant influence de manière significative des paramètres clés tels que la largeur de la bande interdite, la dynamique des porteurs de charge et l'activité photocatalytique globale du ZnO [165].

L'incorporation de métaux de transition conduit généralement à la formation de niveaux d'énergie intermédiaires au sein de la bande interdite, ce qui favorise la génération et la séparation efficace des paires électron-trou sous irradiation lumineuse. Cette modification électronique permet d'améliorer l'absorption de la lumière et de prolonger la durée de vie des porteurs de charge, contribuant ainsi à une photocatalyse plus efficace. En parallèle, certains dopants peuvent également modifier la structure cristalline du ZnO, influençant sa stabilité ainsi que les mécanismes de recombinaison des charges.

Par ailleurs, le dopage avec des éléments non métalliques a souvent pour effet de réduire la largeur de la bande interdite, ce qui permet une absorption accrue dans le domaine de la lumière visible. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse pour les applications sous irradiation solaire, étant donné que la lumière visible représente une fraction importante du spectre solaire [166].

L'efficacité du dopage dépend toutefois de plusieurs facteurs cruciaux, notamment la nature et la concentration du dopant, la méthode d'incorporation (telles que les synthèses sol-gel, hydrothermale ou les réactions à l'état solide), ainsi que les traitements post-synthèse comme le recuit thermique. Il est essentiel de déterminer une concentration de dopage optimale : des teneurs trop élevées peuvent entraîner l'agrégation des dopants ou la formation de défauts structurels, ce qui compromettrait la performance photocatalytique du matériau [165].

iii. Intensité lumineuse L'intensité lumineuse constitue un facteur déterminant dans l'efficacité des photocatalyseurs à base de ZnO pour le traitement des eaux usées. La photocatalyse repose en effet sur l'interaction entre la lumière et le photocatalyseur, interaction qui induit la génération d'espèces réactives (radicaux hydroxyles, superoxydes, etc.) essentielles à la dégradation des polluants organiques. La quantité et la nature de ces espèces dépendent directement de l'énergie lumineuse absorbée. Une intensité trop faible peut s'avérer insuffisante pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du ZnO, limitant ainsi la génération de paires électron-trou, et par conséquent, l'activité photocatalytique

[167].

Un accroissement modéré de l'intensité lumineuse permet d'augmenter efficacement la génération de porteurs de charge, améliorant ainsi la cinétique de dégradation des contaminants. Cependant, la relation entre l'intensité lumineuse et l'efficacité photocatalytique n'est pas linéaire. Au-delà d'un certain seuil, une intensité lumineuse trop élevée peut entraîner la saturation des sites actifs du photocatalyseur, voire sa dégradation thermique.

Ce phénomène, appelé photoinhibition, peut réduire l'efficacité globale du système photocatalytique et, dans certains cas, induire la formation de sous-produits secondaires potentiellement plus nocifs que les polluants initiaux [167].

L'optimisation de l'intensité lumineuse est donc essentielle pour assurer une performance photocatalytique maximale tout en préservant l'intégrité structurale du ZnO. Des études expérimentales ont montré que, sous des conditions lumineuses appropriées, la dégradation de divers polluants – tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les pesticides ou les colorants industriels – est significativement améliorée.

L'efficacité dépend non seulement de l'intensité de la lumière, mais également de la nature de la source (UV, visible, solaire) et de son spectre d'émission. Une compréhension approfondie de l'interaction entre les propriétés optiques du ZnO et les conditions d'irradiation est donc indispensable pour le développement de systèmes de traitement des eaux usées à la fois performants, durables et adaptés à une exploitation en conditions réelles [168].

iv. pH de la solution Le pH de la solution joue un rôle crucial dans l'efficacité des photocatalyseurs lors du traitement des eaux usées. En effet, le pH influence non seulement la solubilité et la stabilité des photocatalyseurs, mais également les interactions entre les polluants organiques et le catalyseur.

Généralement, le ZnO présente une plus intense activité photocatalytique dans des conditions légèrement acides à neutres, typiquement autour d'un pH de 6 à 7. Dans cette plage de pH, les sites actifs du ZnO sont favorisés, maximisant ainsi l'absorption de la lumière et la formation de radicaux hydroxyles, ces derniers étant responsables de la dégradation des polluants. Lorsque le pH de la solution devient plus acide ou basique, plusieurs changements se produisent qui affectent directement l'efficacité de la photocatalyse [169].

De plus, l'effet du pH sur la cinétique de réaction doit également être considéré. Les variations de pH peuvent affecter les constantes de vitesse des réactions redox impliquées

dans le processus de photocatalyse.

Par conséquent, les études sur le traitement des eaux usées avec des photocatalyseurs à base de ZnO doivent être conçues pour identifier le pH optimal, ce qui peut varier en fonction de la nature des polluants présents [170].

Les recherches actuelles mettent en avant la nécessité d'une approche systématique qui évalue simultanément le pH et d'autres facteurs environnementaux, tels que l'intensité lumineuse et la concentration en polluants. En agissant ainsi, il est possible d'obtenir des résultats prévisibles et significatifs dans l'amélioration des procédés photocatalytiques [171].

v. Concentration des polluants La concentration des polluants dans les effluents constitue un paramètre fondamental influençant l'efficacité des photocatalyseurs à base de ZnO dans le traitement des eaux usées. En effet, la photocatalyse repose sur l'adsorption des molécules polluantes sur les sites actifs de la surface du photocatalyseur, où elles subissent des réactions d'oxydation ou de réduction sous l'effet de l'irradiation lumineuse.

Lorsque la concentration en polluants est trop élevée, les sites actifs peuvent être saturés, ce qui limite la disponibilité du photocatalyseur pour de nouvelles interactions catalytiques. De plus, un excès de polluants peut former des couches adsorbées opaques, inhibant la pénétration de la lumière et réduisant ainsi l'efficacité globale du processus photocatalytique.

Certaines molécules peuvent également interagir entre elles ou avec le catalyseur d'une manière qui inhibe la formation d'espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles [167].

À l'inverse, des concentrations trop faibles de polluants peuvent également réduire l'efficacité du système photocatalytique. Dans ces conditions, bien que les sites actifs soient pleinement disponibles, le nombre insuffisant de substrats limite la fréquence des réactions, entraînant une baisse du rendement global. Il a ainsi été démontré que l'efficacité de dégradation est généralement maximale à des concentrations intermédiaires, où l'équilibre entre l'occupation des sites actifs et la disponibilité des réactifs favorise une cinétique optimale de la réaction photocatalytique [172].

En somme, l'optimisation de la concentration des polluants dans les systèmes photocatalytiques à base de ZnO est essentielle pour garantir une efficacité maximale. Une compréhension approfondie de cette variable, couplée à une adaptation aux caractéristiques spécifiques de chaque polluant, permet d'améliorer considérablement les performances du traitement des eaux usées, tout en contribuant au développement de procédés plus durables et économiquement

viables [173].

d. Comparaison avec d'autres photocatalyseurs

La comparaison entre les photocatalyseurs à base d'oxyde de zinc (ZnO) et d'autres matériaux tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfure de zinc (ZnS) et le sulfure de cadmium (CdS) met en évidence des différences significatives en termes d'efficacité, de stabilité chimique, de réponse spectrale et d'applications potentielles [174].

Le TiO_2 , l'un des photocatalyseurs les plus étudiés, possède une bande interdite relativement large, d'environ 3,2 eV pour la phase anatase, ce qui le rend actif uniquement sous irradiation UV. Il est très stable chimiquement, non toxique, et résistant à la photodégradation. Toutefois, son efficacité diminue drastiquement sous lumière visible, limitant son utilisation dans des conditions solaires naturelles [175].

À titre de comparaison, le ZnO présente également une large bande interdite (environ 3,3 eV), mais se distingue par une meilleure sensibilité à l'UV proche et une plus grande mobilité des porteurs de charge, ce qui peut améliorer la séparation des paires électron-trou et donc l'activité photocatalytique.

Le ZnS est un semi-conducteur avec une bande interdite encore plus large (environ 3,6 eV), ce qui le rend également limité à une activation sous UV profond. Bien qu'il soit efficace pour certaines applications spécifiques, sa stabilité chimique et sa durabilité peuvent être inférieures à celles du ZnO [176].

En revanche, le CdS possède une bande interdite plus étroite, autour de 2,4 eV, ce qui lui permet d'absorber efficacement la lumière visible. Cette propriété le rend utile pour les applications solaires, mais sa toxicité constitue un frein majeur à son utilisation [177].

Dans ce contexte, le ZnO s'impose comme un photocatalyseur prometteur grâce à un bon compromis entre stabilité, faible toxicité et efficacité. Les recherches récentes visent à améliorer ses performances sous lumière visible par dopage ou création de composites.

Ainsi, bien que TiO_2 , ZnS et CdS possèdent chacun des avantages spécifiques, le ZnO se distingue par sa polyvalence, son adaptabilité et son potentiel pour les technologies durables et le traitement environnemental des effluents organiques [174, 175].

II.5 Conclusion

En conclusion, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) soulignent leur potentiel significatif comme catalyseurs. Grâce à une sélection rigoureuse de méthodes physiques, chimiques et biologiques, les chercheurs ont pu adapter la taille, la morphologie et les caractéristiques de surface des nanoparticules de ZnO. Ces modifications influencent non seulement leur activité catalytique, mais améliorent également leur stabilité et leur réutilisation dans des applications industrielles. L'importance de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) saurait être surestimée, car elles fournissent des informations essentielles sur l'intégrité structurale et la distribution des particules. La compréhension de ces paramètres est cruciale pour optimiser les performances catalytiques, en particulier dans des réactions comme la photocatalyse, où la surface spécifique et la taille des particules ont un impact significatif sur l'efficacité. De plus, l'évaluation des performances catalytiques des nanoparticules de ZnO révèle leur efficacité dans diverses réactions, notamment la dégradation des polluants et la conversion de matières premières renouvelables. Des facteurs tels que la température, le pH et la présence de catalyseurs jouent également un rôle essentiel dans la détermination de leurs sites actifs et de leurs voies réactionnelles. À mesure que la recherche progresse, une exploration plus approfondie des mécanismes à l'origine de l'activité catalytique devrait déboucher sur de nouvelles applications et affiner cette classe prometteuse de nanomatériaux qui présente l'intérêt majeur de notre étude de recherche exposée dans les chapitres III et IV respectivement.

Biosynthèse et caractérisation du ZnO NPs et leurs applications

Les méthodes conventionnelles de synthèse des ZnO NPs impliquent souvent des produits chimiques toxiques et des conditions énergivores. À l'inverse, la biosynthèse utilisant des extraits naturels suit les principes de la chimie verte en limitant l'utilisation de solvants organiques et en opérant dans des conditions douces [178].

La recherche sur la synthèse verte de nanoparticules (NPs) a suscité un intérêt croissant en raison de ses avantages environnementaux, économiques et de sa faible toxicité. Parmi les diverses ressources renouvelables utilisées pour ce processus, les extraits de déchets alimentaires, notamment les fruits et légumes, offrent des agents réducteurs et stabilisateurs naturels dans la synthèse des nanoparticules grâce à leur richesse en composés bioactifs tels que les polyphénols et les flavonoïdes, en raison de leur teneur élevée en groupes hydroxyles (-OH) [125].

Des travaux récents ont montré l'efficacité des extraits de plantes pour la synthèse verte des ZnO NPs. Par exemple, l'extrait de pelure d'orange et les résidus floraux ont été utilisés avec succès pour synthétiser des ZnO NPs, démontrant des propriétés antimicrobiennes et des structures nanométriques stables grâce à l'interaction entre les composés bioactifs et les ions Zn^{2+} . Ces résultats soulignent le potentiel des extraits végétaux et des déchets alimentaires dans les applications nanotechnologiques tout en contribuant à une approche durable [179].

L'extrait de la pelure d'oignon de Ciboule présente plusieurs avantages uniques : il est peu coûteux, largement disponible et permet la valorisation des déchets alimentaires tout en minimisant l'impact environnemental. Ces caractéristiques en font un candidat idéal pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs). Ces NPs possèdent des propriétés physico-chimiques uniques et trouvent des applications variées, notamment dans la photodégradation des polluants organiques, la catalyse et les domaines biomédicaux .

Dans cette étude, l'extrait de déchets de pelure d'oignon de Ciboule a été choisi comme agent réducteur en raison de sa teneur élevée en composés bioactifs. Cette méthode offre une alternative économique, non toxique et écologique pour la synthèse de ZnO NPs [180].

III.1 Matières et méthodes de synthèse

III.1.1 Matières utilisées

Chlorure de zinc $ZnCl_2$ (98.9%), Ethanol (80%), Pastilles d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (98%), Eau doublement distillée et les Pelures *d'oignon vert* .

III.1.2 Préparation de l'extrait de pelure *d'oignon de Ciboule*

La pelure d'oignon de Ciboule est lavée 2 à 3 fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer la grande saleté et la poussière et toute la contamination de sa surface (Figure III.1). Afin d'obtenir une poudre sèche et fine, cette pelure est séchée dans un four et broyée à l'aide d'un broyeur (Japon : JP KKMKG 750 Watt).



Figure III.1 : Photographie de la pelure *d'oignon de Ciboule* (a) avant et (b) après le séchage.

Dans un flacon à fond plat, 10 g de la poudre fine sont plongés dans l'eau doublement distillée (EDD) et remplis d'environ 100 mL (80 %) d'éthanol, agités vigoureusement à 400-500 rpm et chauffés à 60 °C pendant 20 minutes. Après, le mélange a été refroidi à température ambiante. De plus, le mélange réactionnel a été transféré dans un tube Falcon et centrifugé à 7000 rpm pendant 5 minutes. Le surnageant a été collecté tandis que le résidu a été éliminé. Pour la synthèse des ZnONPs, 50 mL de filtrat ont été prélevés (Figure III.2).

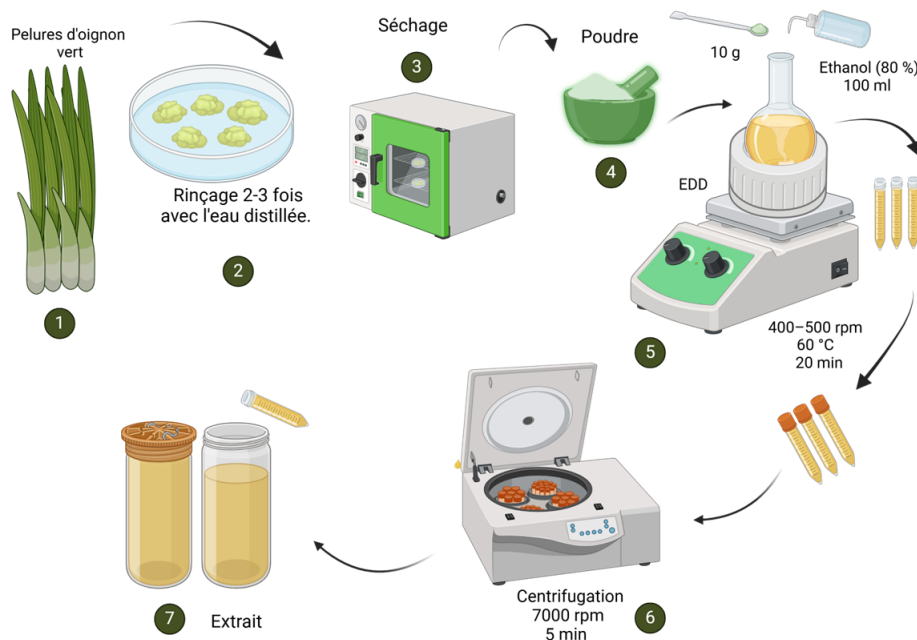


Figure III.2 : Méthode de préparation de l'extrait de la pelure d'oignon vert.

III.1.3 Synthèse de ZnO NPs

La synthèse des ZnO NPs a été réalisée en utilisant une solution de 2 mM de $ZnCl_2$ avec 200 ml d'eau distillée (ED), qui a été agitée en continu pendant 20 heures sur un agitateur magnétique. La solution aqueuse de $ZnCl_2$ a ensuite été déplacée dans un ballon à fond rond de 250 mL, muni d'un réfrigérant à reflux. On a ajouté environ 30 mL d'extrait goutte à goutte en agitant à une vitesse de 400 à 500 tr/min. Un certain temps plus tard, une modification de couleur a été constatée; le pH de la solution a été maintenu à environ 8 en utilisant des gouttes de solution de 1 M de $NaOH$. Au bout de 30 à 35 minutes, la solution de réaction a commencé à changer de couleur et le mélange a été poursuivi à une vitesse de 400 à 500 tr/min pendant 4 heures. Une fois la réaction terminée, le mélange a été transféré dans un tube Falcon pour une centrifugation à 7000 rpm pendant 7 minutes afin d'obtenir des particules solides. Ces particules sont rincées avec de l'eau doublement distillée et re-centrifugées à 7000 tr/min. Ce processus a été répété plusieurs fois afin d'éliminer toutes les impuretés présentes. Enfin, après 2 à 3 lavages, la pâte des particules solides a été transférée sur une plaque de Petri et séchée au four à 70–80 °C pendant 24 h, ensuite calcinée à 400 °C dans un four à muffle en augmentant la température de 5 °C par minute (Figure III.3).

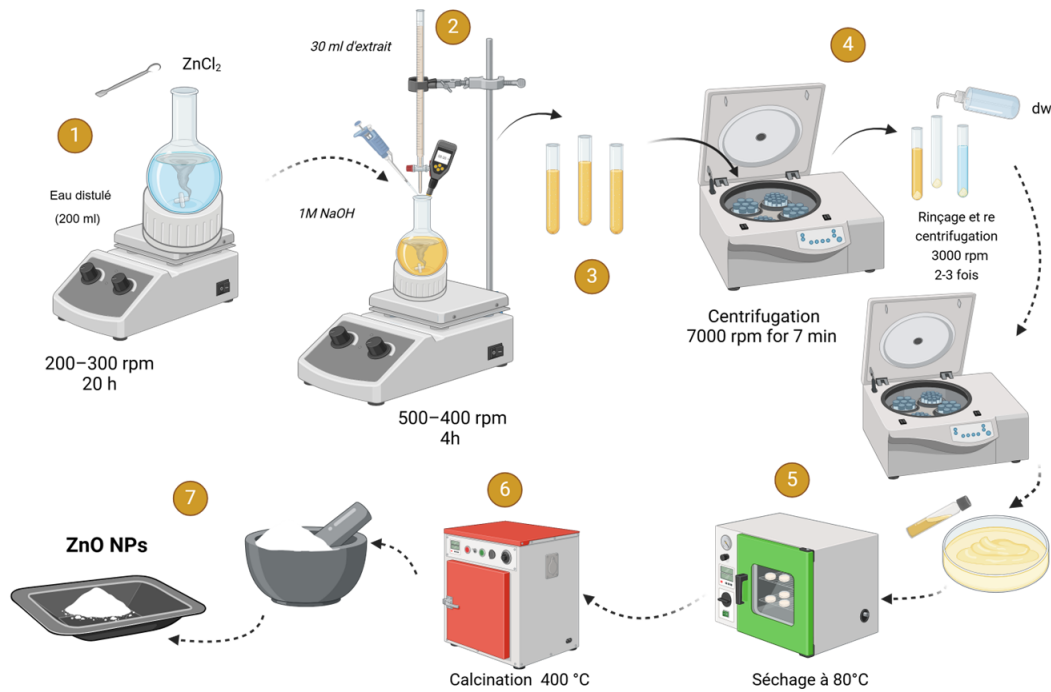


Figure III.3 : Protocol de la synthèse des ZnONPs.

III.2 Analyse et caractérisation des ZnO NPs

Les ZnO NPs ont été analysées par les méthodes de caractérisation suivantes :

- Analyse optique par la spectroscopie UV-Vis a été examinée de 300 nm à 700 nm avec une résolution de 1 nm, par un spectrophotomètre (Carry win 60, Santa Clara, CA, USA). L'échantillon a été préparé en dissolution dans l'eau distillée sous sonication pendant 10 min.
- Analyse morphologique et structurale par le microscope électronique à balayage à émission de champ MEB (Nova Nanosem 450 FEI, Pays-Bas) et la diffraction des rayons X (DRX) (D-8 Advanced, Focus P-DRX, Bruker, Allemagne).
- Une analyse de la répartition de la taille des particules de l'échantillon a été réalisée par un analyseur de taille des particules (Malvern, Zetasizer, S90, États-Unis). Cette méthode consiste à prélever de 1 à 2 mg de ZnONPs dans un tube Eppendorf de 2 mL. Les tubes Eppendorf ont subi une sonication minutieuse pendant une durée de cinq minutes dans un ultrasonicateur (Sonar, à 40 kHz). Par ailleurs, afin d'évaluer la taille moyenne des particules, on a prélevé environ 1 mL d'échantillon dispersé dans la cuvette et les mesures ont été réalisées à température ambiante.
- L'analyse de la présence de divers groupes fonctionnels dans les ZnO NPs a été réalisée

par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (SP 65, Perkin Elmer, Allemagne), avec une résolution de 1 nm. L'analyse a été réalisée en mélangeant une portion de ZnO NPs avec du KBr (bromure de potassium) dans un rapport de 2/198 mg. Ensuite, le mélange obtenu est pressé avec une presse mécanique pour obtenir un disque de 1 à 2 cm, et les mesures sont effectuées dans la région de nombre d'ondes 400–4000 cm^{-1} .

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Propriétés optiques

Le spectre UV-Vis des ZnONPs synthétisés à partir d'extrait de pelures d'oignon de Ciboule est présenté à la Figure III.4. Le spectre montre un pic caractéristique à 380 nm, ce qui correspond à la transition de la bande interdite des ZnONPs. Ce pic peut généralement se situer entre 355 et 380 nm en fonction de la taille des particules et des caractéristiques du matériau. Des études précédentes confirment des observations similaires : Shahmari et son équipe ont rapporté un pic à 357 nm, attribué à la bande interdite intrinsèque à l'absorption de Zn-O [181], tandis que Talam et ses collaborateurs ont observé une bande à 355 nm [182].

Récemment, Fakhari et son équipe ont rapporté des bandes dans cette plage pour des ZnONPs synthétisés avec des extraits de plantes [183]. Enfin, Iqbal et ses collaborateurs ont rapporté un pic à 399 nm à partir d'un extrait de *L. nobilis* [184]. Ces résultats confirment la cohérence des propriétés optiques des ZnONPs biosynthétisés avec les travaux précédents.

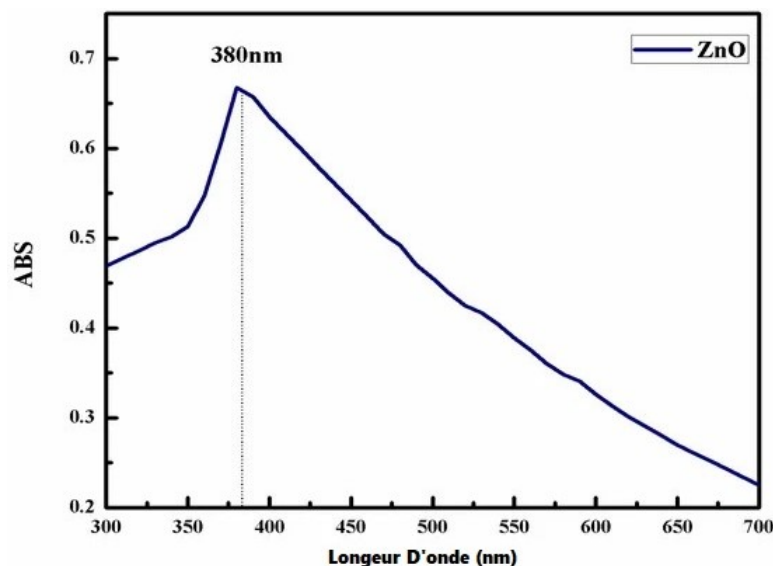


Figure III.4 : Spectre UV-Vis des ZnONPs biosynthétisés.

III.3.2 Identification des groupes fonctionnels des ZnONPs par FTIR

L'analyse FTIR a été utilisée pour identifier les composés bioactifs responsables de la stabilisation des ZnONPs. Les spectres typiques des ZnONPs sont présentés à la Figure III.5. Les principales bandes identifiées sont :

- 1122.5 cm^{-1} : étirement (C-O) et groupe amide, également rapporté par Iqbal et son équipe à 1106.12 cm^{-1} [184].
- 1625.7 cm^{-1} : étirement (C=O) ou groupe (-OH).
- 3420.1 cm^{-1} : groupe (-OH), caractéristique des alcools et phénols.
- Une petite bande à 2500 cm^{-1} est due au CO_2 atmosphérique adsorbé.
- Entre 400 et 800 cm^{-1} : bandes caractéristiques des vibrations métal-oxygène (Zn-O), notamment à 510.3, 603,9 et 790.1 cm^{-1} .

Ces bandes confirment la formation des ZnONPs et sont cohérentes avec les travaux précédents. Par exemple, Iqbal et son équipe ont observé une bande à 498.25 cm^{-1} pour les vibrations Zn-O [184].

De manière similaire, Modi et Fulekar [185], ainsi que Rajendran et Beley [186], ont rapporté des résultats analogues pour des synthèses vertes.

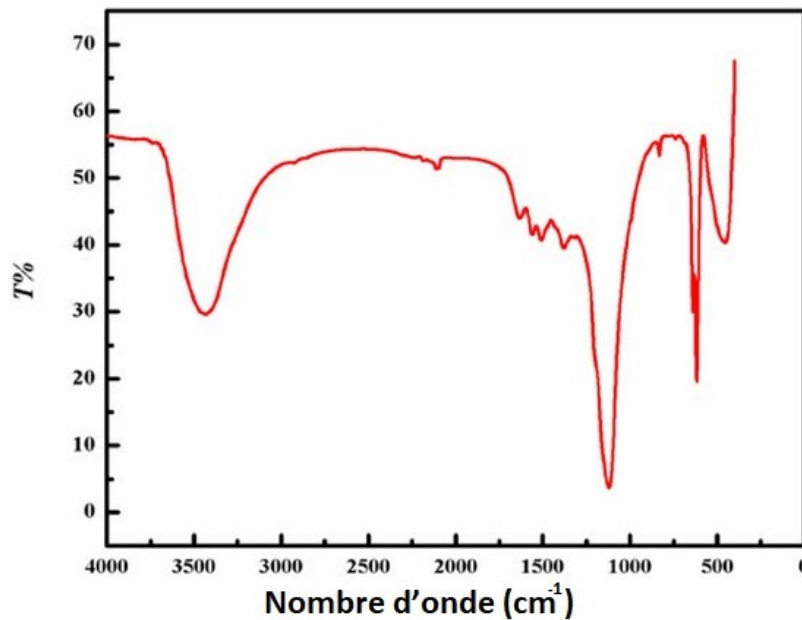


Figure III.5 : Spectre FTIR des ZnONPs biosynthétisés.

III.3.3 Analyse structurale par DRX

L'analyse DRX a été employée pour étudier la structure cristalline et la taille des cristallites des ZnONPs. Le profil DRX est illustré dans la Figure III.6. En ce qui concerne les particules cristallines de ZnO synthétisées, les pics caractéristiques de la DRX se trouvent à des positions de $2\theta = 31.50^\circ, 34.01^\circ, 36.07^\circ, 47.01^\circ, 56.34^\circ, 62.67^\circ, 66.01^\circ, 67.51^\circ, 69.22^\circ$ et 76.91° , correspondant respectivement aux plans cristallographiques de (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201). La DRX présente un motif diffracté qui montre une structure wurtzite hexagonale, comme indiqué sur la carte JCPDS n° 01-007-2551. Les ZnONPs ont une taille cristallite moyenne de 42 nm, calculée en utilisant l'équation de Scherrer [187].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où β : largeur à mi-hauteur, k : facteur de forme, θ : angle de Bragg, et λ : longueur d'onde de $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å).

Dans le réseau cristallin des ZnONPs, Iqbal et son équipe ont également atteint des niveaux maximaux à 32.37° (100), 34.14° (002), 36.72° (101), 46.79° (102), 57.75° (110), 65.61° (103), 68.14° (112) et 69.94° (201). Le motif DRX synthétisé présente des pics plus larges, ce qui explique la petite taille des ZnONPs [184]. Modi et Fulekar ont également signalé des pics similaires en 2020, pour les ZnONPs synthétisés à partir de l'extrait de pelure d'ail et l'extrait de *pelure d'Allium cepa* [188].

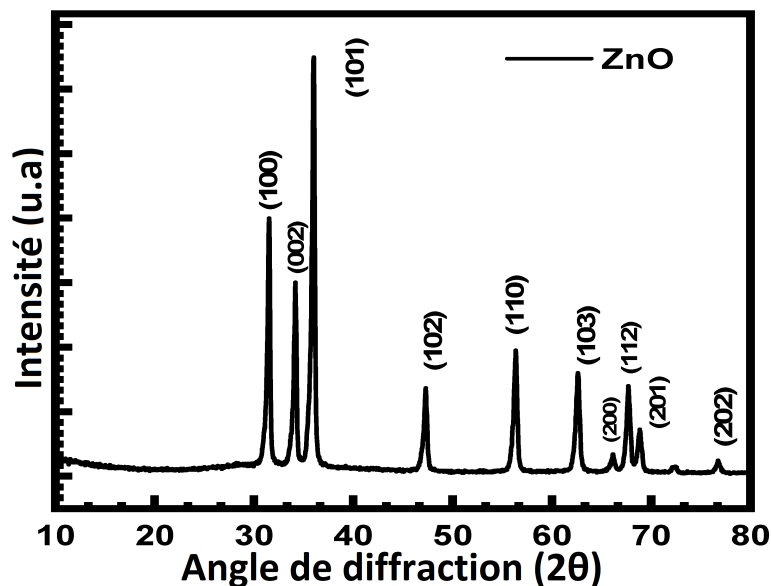


Figure III.6 : Le profil de DRX des ZnONPs biosynthétisés.

III.3.4 Analyse thermogravimétrique et études calorimétriques des ZnONPs

Les caractéristiques thermiques des ZnONPs ont été examinées par TGA/DSC, comme illustré à la Figure III.7. Les ZnONPs synthétisés à partir de pelure de Ciboule ont montré une perte de poids (zone d'intervalle de réaction) entre $T_i \simeq 50$ °C et $T_f \simeq 574$ °C, principalement due à l'élimination de l'eau et à la décomposition des composants organiques et hydroxydes physiquement adsorbés [189]. Avant $\simeq 50$ °C, aucun pic significatif concernant les caractéristiques de perte de poids n'a été observé, tandis que le graphique TGA montre une tendance descendante continue jusqu'à $T_f \simeq 574$ °C, indiquant la dégradation progressive des molécules organiques physiquement adsorbées.

Rambabu et son équipe ont également observé la stabilité thermique des ZnONPs synthétisés à partir de déchets de *Phoenix dactylifera*, avec une perte de poids inférieure à 10 % jusqu'à 700 °C, en utilisant une analyse DSC/TGA [190]. Les ZnONPs ainsi produits présentaient une taille moyenne de 30 nm. Après $T_f \simeq 574$ °C, aucune variation significative des pics de perte de poids n'a été détectée, confirmant que les ZnONPs synthétisés possèdent une géométrie cristalline hexagonale stable (confirmée par DRX), comme indiqué par Krol et al. [191]. La stabilité thermique des ZnONPs est attribuée à leur structure stable et à l'absence de fonctionnalisation avec différents composants chimiques.

La Figure III.7 montre également la courbe DSC des ZnONPs synthétisés, révélant des pics endothermiques autour de 285 °C. Ce large pic pourrait être dû à la perte de molécules organiques volatiles chimiquement adsorbées et à la formation des ZnONPs [192].

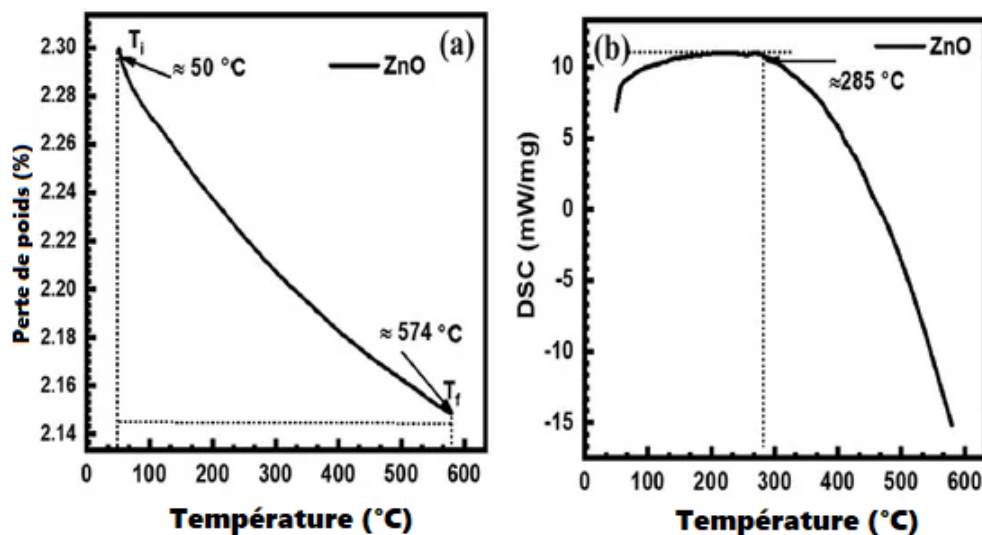


Figure III.7 : Analyse TGA (a) et DSC (b) des ZnONPs synthétisés à partir de pelure d'oignon vert.

III.3.5 Analyse microscopique des ZnONPs

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent clairement que les ZnONPs présentent des formes sphériques et irrégulièrement allongées. La Figure III.8, à une échelle de 1 μm , illustre une agrégation des particules, rendant leur morphologie indistincte. Selon la figure III.8 et à l'échelle de 200 nm, deux types de particules peuvent être distingués : la majorité sont de forme sphérique, avec des tailles variant entre 40 et 100 nm, tandis qu'un nombre réduit de particules sont en forme de bâtonné, mesurant plus de 200 nm. Les chercheurs ont conclu que l'agglomération est due à la polarité et à l'attraction électrostatique des ZnO NPs [183].

La calcination des particules à 400 °C semble être l'une des causes principales de l'agrégation, en raison de la fusion partielle des ZnONPs et de la perte des agents stabilisants présents initialement sur leur surface. Des résultats similaires ont été rapportés par Modi et al., qui ont synthétisé des ZnONPs à partir de déchets de pelure d'oignon [185]. D'autres chercheurs, tels que Talodthaisong et Haque, ont également rapporté des ZnONPs fortement agglomérés, produits via des méthodes de synthèse verte utilisant des extraits végétaux [193].

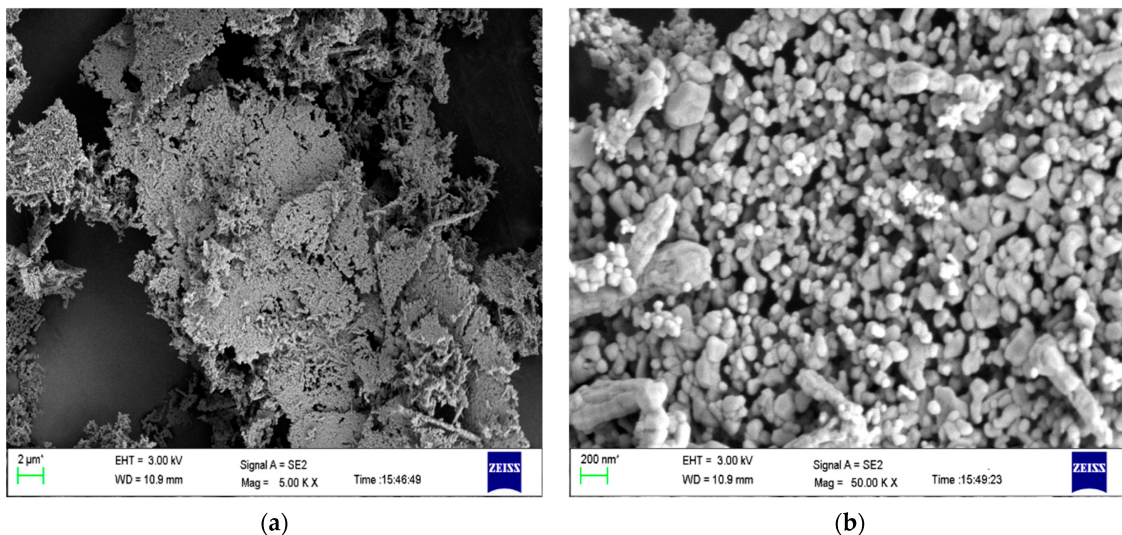


Figure III.8 : Micrographies MEB des ZnONPs : (a) échelle de 1 μm et (b) échelle de 200 nm, synthétisées à partir d'extrait de pelure d'oignon vert.

La Figure III.9 illustre les images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) des ZnONPs synthétisés, à une échelle de 200 nm. Deux types de particules peuvent être identifiés : des particules sphériques dominantes de 40 à 100 nm, et des particules allongées de taille supérieure à 200 nm. L'agrégation des particules sphériques plus petites est également visible, probablement due à la calcination à haute température. La Figure III.9

présente le motif de diffraction électronique de la zone de diffusion (SAED), confirmant que les ZnONPs sont de nature cristalline. Ces résultats sont conformes aux observations d'Iqbal et al., qui ont rapporté des ZnONPs de taille moyenne de 26 nm synthétisés à partir d'extraits de *Elaeagnus angustifolia* [184].

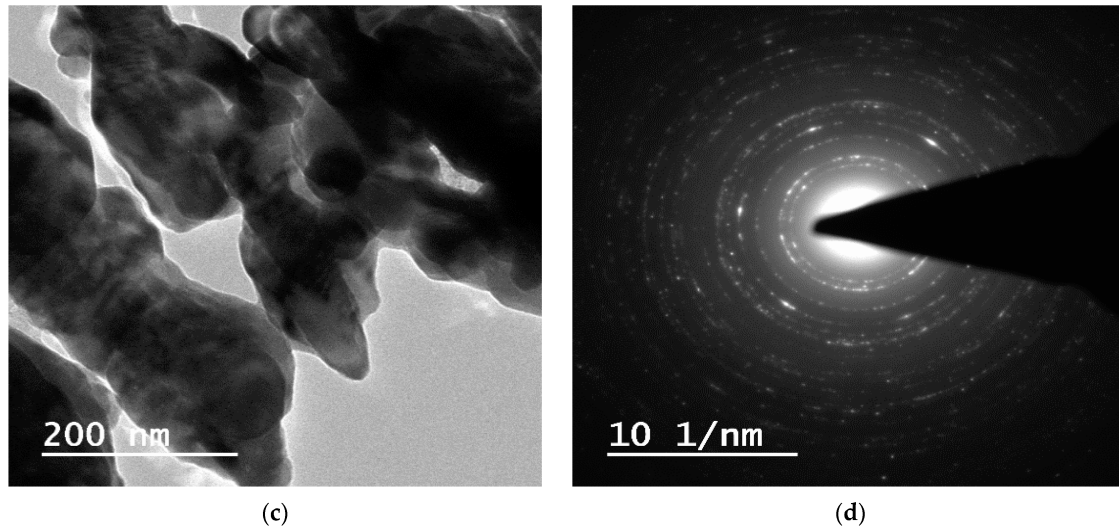


Figure III.9 : Images MET des ZnONPs à une échelle de 200 nm (c) et motif SAED (d).

III.3.6 Distribution de la taille des particules des ZnONPs

La caractérisation de la taille des particules est essentielle pour comprendre leurs propriétés fonctionnelles. La distribution de la taille des particules des ZnONPs synthétisées est présentée dans la Figure III.10. Le graphique montre que les tailles des particules varient, avec une taille moyenne d'environ 100 nm de diamètre. Certaines particules ont une taille supérieure à 100 nm, en raison de la présence d'une seconde population, correspondant aux particules en forme de tiges (bâtonnées). De plus, la présence de quelques particules agglomérées contribue également à la taille moyenne mesurée par l'analyse de la taille des particules (PSA) [193]. Il est important de noter que le PSA fournit une taille hydrodynamique, qui est généralement supérieure à celle mesurée par des techniques microscopiques comme le MEB et le MET. Les résultats obtenus dans cette étude sont cohérents avec ceux rapportés par obtenus ici sont très proches de ceux d'une équipe dirigée de Modi. De la sorte, Modi et Fulekar ont synthétisé des ZnONPs à partir de déchets de pelures d'oignon et d'ail [188]. De plus, Iqbal et son équipe ont récemment rapporté une taille hydrodynamique de 205.9 nm dont le potentiel zêta était de 13.8 mV qui permet mesurer de l'intensité de la répulsion/attraction électrostatique entre les particules [184].

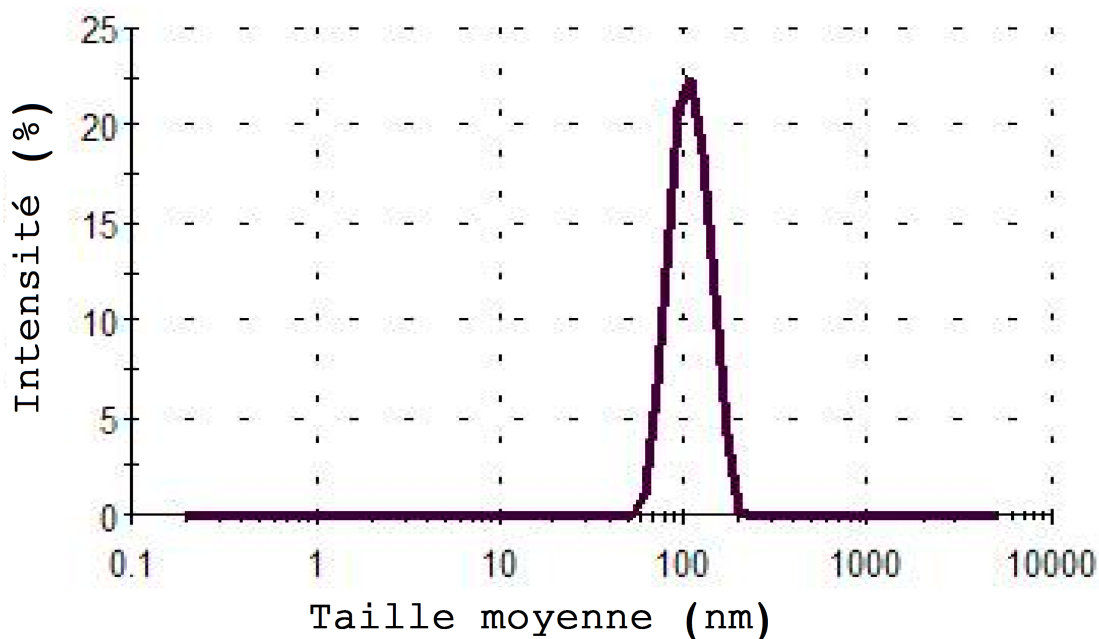


Figure III.10 : Distribution de la taille des particules des ZnONPs.

III.4 Étude de la photodégradation du colorant (MB) et de l'ampicilline sous irradiation UV et visible

Dans deux flacons volumétriques distincts, nous avons préparé 500 ml des solutions aqueuses contenant 300 ppm de colorant bleu de méthylène (Figure III.11 (a)) et 400 ppm d'ampicilline (Figure III.11(b)) par double distillation. De plus, les deux échantillons ont été séparés en deux parties égales de 200 mL chacune, puis placés dans un béccher en vue de futures expérimentations.

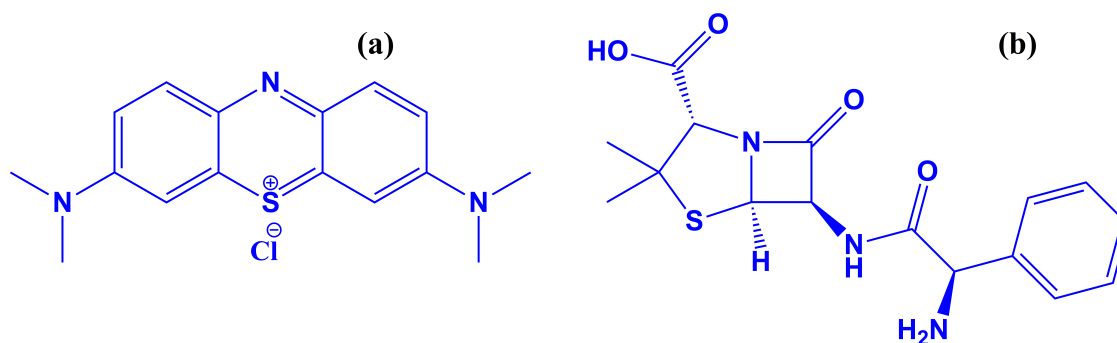


Figure III.11 : Structure moléculaire de (a) bleu de méthylène et (b) l'ampicilline.

III.4.1 Élimination du colorant de BM

Afin d'analyser l'élimination du colorant MB à l'aide d'un photocatalyseur, environ 3 mg de nanoparticules de ZnO ont été introduits dans deux récipients distincts, chacun contenant

200 mL de colorant MB. Un bécher a été exposé à la lumière visible, tandis qu'un autre a été exposé à la lumière UV (Philips 22 W) à l'intérieur d'un flux laminaire (LAF). Dans les deux cas, les béchers ont été agités de manière continue à 400 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique. Un prélèvement initial (à 0 min) a été effectué en premier en vue d'une analyse ultérieure. De plus, des échantillons ont été prélevés toutes les 10 minutes pendant une période de 60 minutes à partir des deux échantillons, puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.

Le colorant MB présente une absorbance maximale à 665 nm lorsqu'il est dissous dans de l'eau distillée, c'est pourquoi l'absorbance UV-Vis a été évaluée à cette longueur d'onde spécifique. Au départ, on observait un pic d'intensité élevée à 665 nm pour le colorant bleu de méthylène, lequel a diminué progressivement au fil du temps (de 0 min à 60 min), comme illustré dans les Figures III.12 et III.13. L'intensité du pic a diminué de manière progressive de 0 à 30 minutes, puis a commencé à augmenter. Selon les données présentées dans les Figures III.12 et III.13, il est évident que la concentration minimale de bleu de méthylène a été observée après un laps de temps de 30 minutes, suivie d'une augmentation de la concentration du colorant dans l'échantillon. Cette observation selon laquelle les ZnONPs pourraient être saturées peut s'expliquer par le fait que ces nanoparticules de zinc auraient atteint leur capacité maximale d'adsorption.

En d'autres termes, tous les sites actifs disponibles à la surface des ZnONPs seraient occupés par les molécules du polluant, empêchant ainsi toute adsorption supplémentaire.

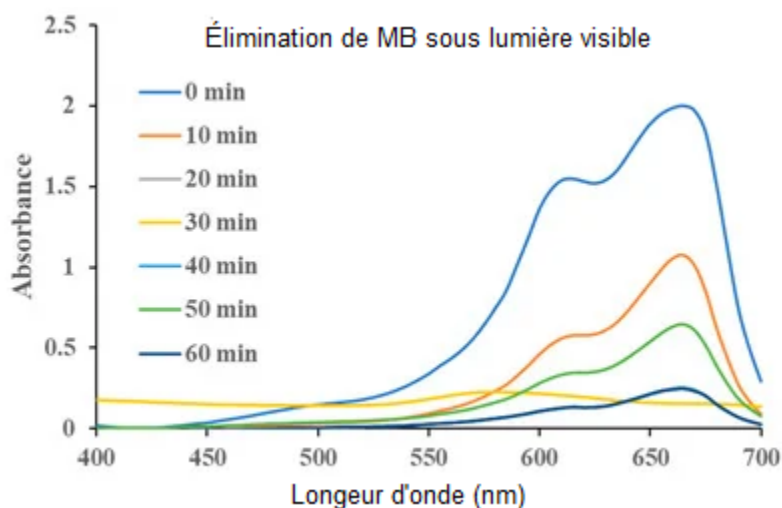


Figure III.12 : Spectres d'absorbance UV-Vis du MB sous lumière visible

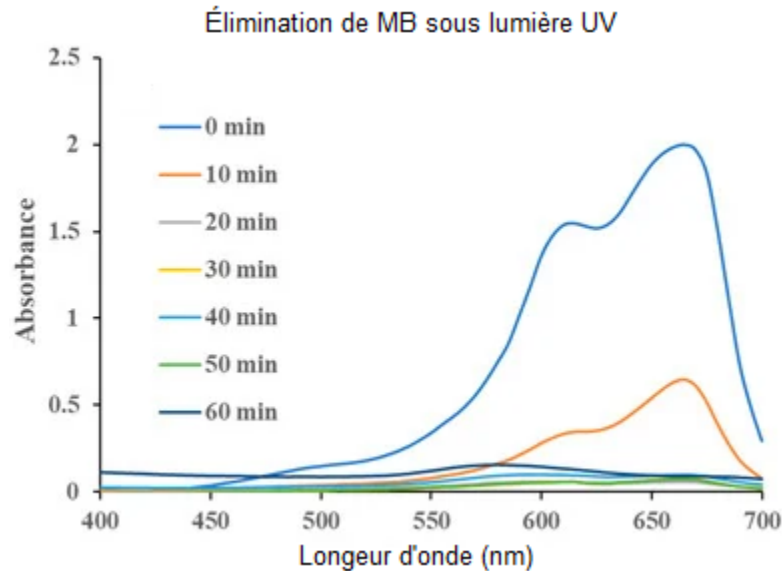


Figure III.13 : Spectres d'absorbance UV-Vis du MB sous lumière UV

Plusieurs chercheurs ont également procédé à la dégradation du colorant MB présent dans les eaux usées ou dans de l'eau simulée en utilisant des nanoparticules de ZnO en tant que photocatalyseurs nanométriques sous l'irradiation de la lumière visible et des UV. Patwa et ses collaborateurs ont fabriqué des nanoparticules de ZnO d'une taille d'environ 250 nm en recourant à du jus de citron frais et de l'acétate de zinc. La dimension des nanoparticules de ZnO a été validée en recourant à la diffusion dynamique de la lumière (DDL). Les chercheurs ont constaté une diminution de 25 % de la concentration du colorant MB suite à une exposition à la lumière UV pendant une durée de 30 minutes. Kahsay et ses collaborateurs ont fabriqué des nanoparticules de ZnO à l'aide d'un extrait aqueux de feuilles de *Dolichos Lablab L.* comme agent réducteur et stabilisant, présentant une taille moyenne de particule de 29 nm. Les chercheurs ont procédé à l'élimination du colorant MB, du rhodamine B et de l'orange II en utilisant la lumière visible et proche des UV. Le colorant MB a été réduit de 80 % à un pH de 11 en 210 minutes [194].

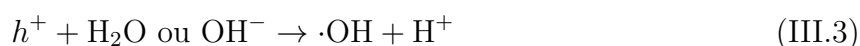
Rambabu et ses collaborateurs ont fabriqué des nanoparticules de ZnO d'une taille moyenne de 30 nm en employant des résidus de dattes Phoenix. Environ 90% du colorant MB a été éliminé, selon l'étude [190]. le Tableau III.1 présente différentes nanoparticules de ZnO synthétisées de manière biologique et leur utilisation dans le processus d'élimination du colorant MB sous l'exposition à la lumière UV.

Table III.1 : Comparaison des photocatalyseurs ZnO d'origine biologique pour la dégradation des colorants

Photocatalyseur ZnO	Précurseur	Plante/Micro-organisme	Taille et forme	Méthode de synthèse	Dosage	Taux de dégradation	Réf
ZnONPs	<i>Ulva fasciata</i>	Algues vertes	3-33 nm	Méthode assistée par algues	1,0 mg/mL	~85%, 140 min	[195]
ZnONPs	Déchets de dattes	<i>Phoenix dactylifera</i>	30 nm	-	-	90%	[190]
ZnO NPs	Acétate de zinc	-	29 nm	-	1 g/L	80%, 210 min	-
Cubes de ZnO	Jus de citron frais	-	Tiges hexagonales (250×1000 nm), Cubes (250 nm)	Sol-gel	-	25%, 30 min	[196]
Fleurs de ZnO	Nitrate de zinc	Racine de <i>Codonopsis lanceolata</i>	Fleurs, 500 nm	Co-précipitation	-	90,3%, 40 min	[197]
ZnONPs	Nitrate de zinc	Feuilles de <i>Camellia sinensis</i>	Sphères, 8 nm	-	-	55-99%	-
ZnO NPs	Extrait de pelure d'ail (GPE)	Pelure d'ail	Hexagonale, 7,77 nm	Co-précipitation chimique	65,8 (10 ppm)	-	[197]
Nanocomposite ZnO/cellulose	GPE	-	59,51 nm	Co-précipitation chimique	88,82 (10 ppm)	-	[198]
ZnONPs	Nitrate de zinc	-	-	-	-	90,5%, 180 min	-
ZnONPs sphériques	ZnCl ₂	Pelure d'oignon vert (scallion)	50-90 nm	Synthèse verte	-	99%, 60 min	Présent travail

III.4.2 Mécanisme de dégradation photocatalytique de colorants MB

La dégradation du colorant MB sous lumière UV implique plusieurs phénomènes, tels que la photoexcitation, la séparation et la migration des charges de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) du nanophotocatalyseur [199]. En plus de ces événements, un processus d'oxydoréduction de surface intervient également. Sous l'irradiation UV, la surface des nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) est frappée par des photons ($h\nu$) dont l'énergie est approximativement égale ou supérieure à la bande interdite (BG) du ZnO. Cette interaction provoque l'excitation des électrons, menant à la formation de paires électron-trou (e^-/h^+). Dans ce processus, les électrons sont transférés vers la bande de conduction (CB), tandis que les trous (h^+) restent dans la bande de valence (VB), comme le montre l'équation III.2. Les électrons ainsi générés sont transportés vers la surface des ZnO NPs, où ils participent aux réactions d'oxydoréduction. Les trous (h^+) présents dans la VB interagissent avec les molécules d'eau (H_2O) ou les ions hydroxyde (OH^-) pour former des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), selon l'équations III.3. Les électrons présents dans la CB réagissent avec les molécules d'oxygène (O_2), produisant des radicaux anions superoxyde ($\cdot O_2^-$). Cette réaction est suivie par la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), conformément aux équations III.4, III.5 et III.6. Enfin, les espèces radicalaires générées réagissent avec les molécules de colorant MB pour les transformer en produits intermédiaires, qui seront ensuite hydrolysés en produits inoffensifs (c'est-à-dire CO_2 et H_2O), comme illustré par l'équation III.7 (Figure III.14) [200].



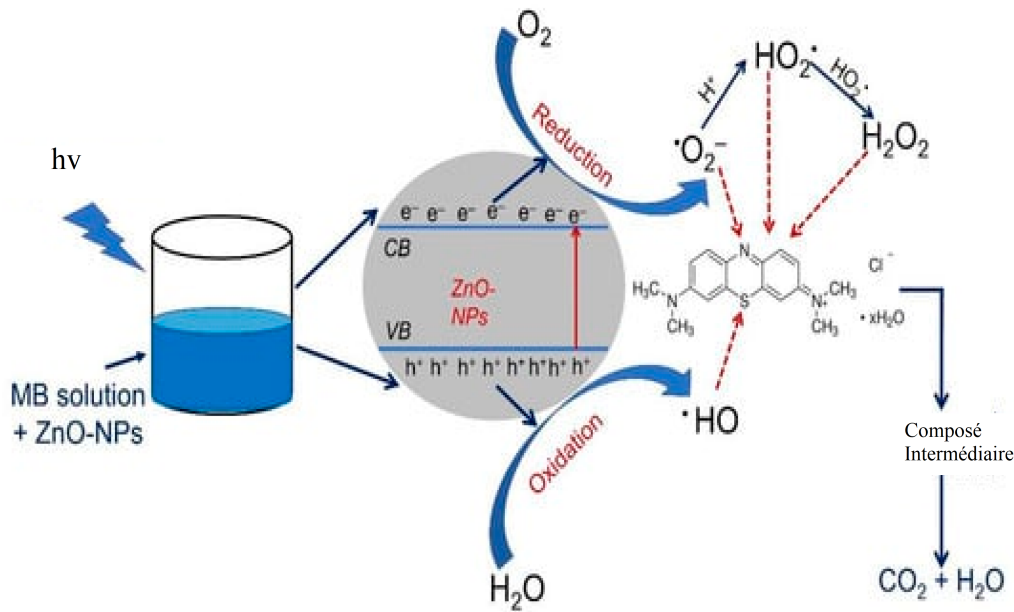


Figure III.14 : Mécanisme de dégradation photocatalytique du colorant MB sous la lumière.

III.4.3 Élimination de l'ampicilline

Pour étudier l'élimination de l'ampicilline, des échantillons de 200 mL ont été prélevés dans deux béchers distincts, auxquels 3 mg de nanoparticules de ZnO ont été ajoutés dans chaque échantillon. Un bécher a été soumis à l'éclairage de la lumière visible, tandis qu'un autre a été exposé à la lumière ultraviolette, à l'intérieur d'un flux laminaire, tout en étant agité magnétiquement à une vitesse de 400 rpm/min.

Un prélèvement initial (à 0 min) a été effectué en premier en vue d'une analyse ultérieure. De plus, un échantillon a été prélevé toutes les 10 minutes pendant 1 heure pour chacun des deux échantillons, puis analysé à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent (Carry win 60, USA). L'ampicilline présente une absorbance maximale à une longueur d'onde de 207 nm, ce qui a motivé la mesure de son absorbance UV-Vis à cette longueur d'onde spécifique.

Selon l'analyse UV de la dégradation de l'ampicilline sous lumière visible, il est observé sur la Figure III.15 que l'intensité était maximale dans l'échantillon de départ. En outre, on a observé une légère baisse de l'intensité du pic de l'ampicilline entre 10 et 60 minutes. En complément du pic d'ampicilline, des pics de ZnONPs étaient également présents dans les échantillons, étant donné qu'ils n'avaient pas subi de filtration ou de centrifugation préalable avant l'analyse. Lors de l'exposition à la lumière UV, on observe une diminution progressive de l'intensité de l'ampicilline à base de ZnONPs, allant de 0 min à 60 min. Outre les pics d'ampicilline, on observe plusieurs autres pics significatifs qui pourraient résulter de la

présence de ZnONPs dans les échantillons et/ou d'autres composants formés lors du processus de dégradation photocatalytique de l'ampicilline.

Selon les données présentées dans la Figure III.15, il est clairement observable qu'au début de l'expérience, seul le pic correspondant à l'ampicilline était présent dans l'échantillon. Cependant, par la suite, de nouveaux pics, à la fois de grande et de petite taille, sont apparus dans les échantillons, suggérant ainsi la transformation de l'ampicilline en divers produits au fil du temps de réaction. Le taux de dégradation de l'antibiotique ampicilline dans les eaux usées a été déterminé en appliquant la formule suivante :

$$\text{Dégradation (\%)} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{III.8})$$

Avec A_0 et A_t représentent l'absorbance à l'insant d'irradiation 0 et t respectivement.

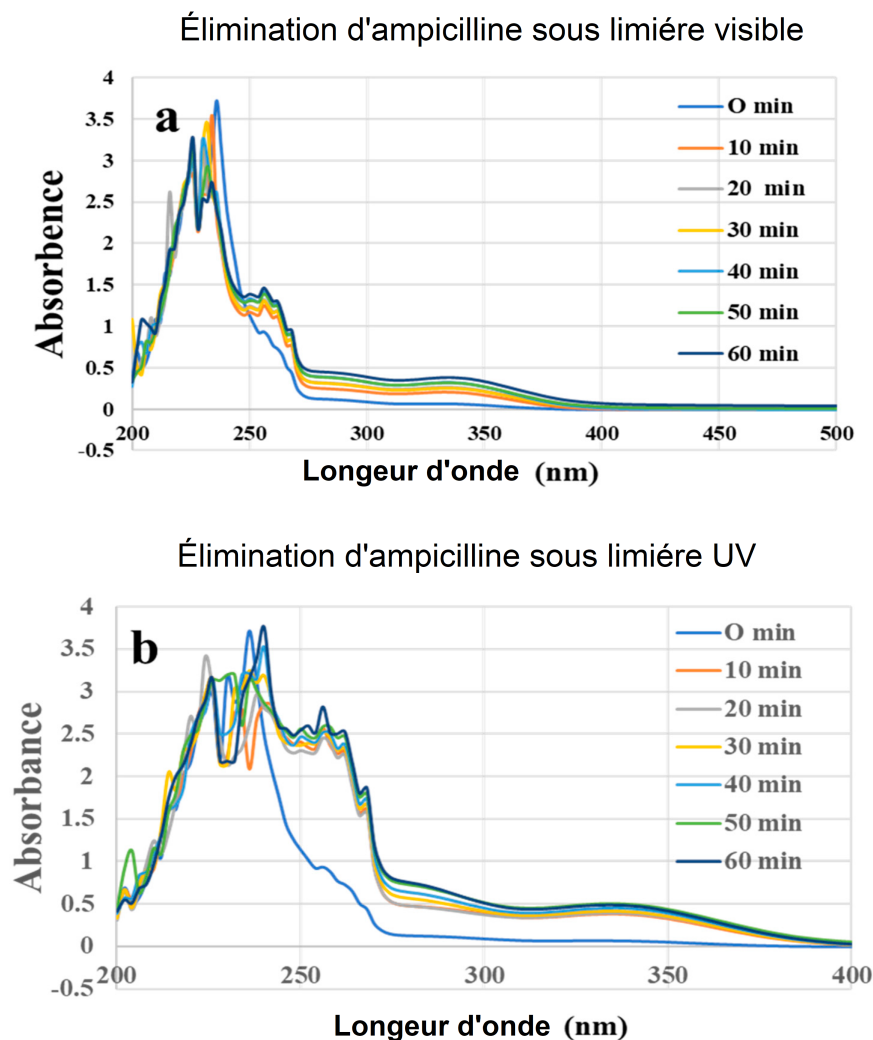


Figure III.15 : Spectres d'absorbance de l'antibiotique ampicilline dans de l'eau simulée sous (a) lumière visible et (b) lumière UV.

III.5 Phytotoxicité des ZnONPs sur la croissance des plantes

Les ZnONPs ont été utilisés comme micronutriment pour la plante de blé. Des solutions de ZnONPs ont été préparées aux concentrations suivantes : 50, 150, 300, 600, 900 et 1200 ppm, respectivement. Les graines de blé lavées 2 à 3 fois avec de l'eau distillée déionisée (EDD) et conservées à température ambiante.

III.5.1 Préparation des échantillons de grains de blé

Les graines de blé ont été immergées dans de l'eau distillée déionisée pour évaluer leur capacité à germer. Les graines qui flottaient à la surface n'ont pas été utilisées pour l'étude expérimentale, tandis que celles qui se déposaient au fond ont été conservées. Ensuite ces graines ont été lavées 2 à 3 fois avec de l'eau distillée déionisée et ont été ajoutées au mélange aqueux contenant les ZnONPs, lequel a été soumis à une sonication pendant deux heures pour assurer une dispersion optimale des particules. Après la sonication, les graines ont été laissées dans la solution toute la nuit. Après 24 heures, les graines imbibées ont été récupérées et placées dans des pots en terre cuite pour évaluer l'effet des ZnONPs sur la croissance des plantes.

III.5.2 Préparation du sol avant semis de blé

Vu une analyse expérimentale, un échantillon de sol composé de sable limoneux a été tamisé à l'aide d'un ensemble de tamis avant d'être employé pour l'analyse physico-chimique.

III.5.3 Longueur des racines et des pousses

Un fil et une règle ont été utilisés pour effectuer les mesures de la longueur des racines et celle de la pousse, ou la longueur de la racine a été mesurée à partir du point situé sous l'hypocotyle jusqu'à l'extrémité de la racine, tandis que la longueur de la pousse a été mesurée à partir de la base des cotylédons.

III.5.4 Test de germination des graines

Le calcul du taux relatif de germination des graines (RSG) et de la croissance relative des racines (RRG) ainsi que de l'indice de germination (GI) a été effectué à l'aide des formules suivantes :

$$\text{RSG} = \left(\frac{S_c}{S_s} \right) 100 \quad (\text{III.9})$$

$$\text{RRG} = \left(\frac{R_s}{R_c} \right) 100 \quad (\text{III.10})$$

$$\text{GI} = \left(\frac{\text{RSG}}{\text{RRG}} \right) 100 \quad (\text{III.11})$$

Où S_s est le nombre total de graines germées dans l'échantillon, S_c le nombre total de graines germées dans le témoin, R_s la longueur moyenne des racines dans l'échantillon, et R_c la longueur moyenne des racines dans le témoin.

III.5.5 Poids frais (PF) et poids sec (PS)

Afin de quantifier individuellement le poids frais des racines et des tiges avec une balance suite à cette procédure, les graines ont été placées dans une étuve à air chaud à une température de 60°C pendant une durée de deux jours, puis leur poids sec a été mesuré.

III.5.6 Analyse physico-chimique du sol utilisé

Afin de déterminer ses propriétés physico-chimiques du sol, celui-ci a été analysé pour les teneurs totales en azote (N), phosphore (P), potassium (K), soufre (S), zinc (Zn), fer (Fe), manganèse (Mn) et cuivre (Cu). De plus, divers paramètres physiques tels que la conductivité et le pH ont été évalués. La teneur totale en azote était d'environ 0.87 %, celle en potassium de 3.65 %, tandis que les teneurs en manganèse (29.1 %) et en cuivre (1.92 %) ont été jugées élevées. En revanche, le phosphore (5 %), le zinc (4.2 ppm) et le fer (8.4 ppm) ont été considérés comme faibles à moyens, respectivement. En ce qui concerne la conductivité et le pH, ce dernier est proche de la neutralité, soit 7.6, tandis que la conductivité est de 1.35, ce qui est directement lié à la présence d'ions. Les résultats obtenus avec les plants de blé sont présentés dans le tableau III.2.

Table III.2 : Effet de ZnO NPs sur la germination, la croissance et la biomasse des jeunes plants de blé.

Traitement	Ger (%)	Rac (cm)	Tige (cm)	PF-R (g)	PF-T (g)	PS-R (g)	PS-T (g)
Contrôle	45	6.29	9.31	0.042	0.211	0.0113	0.046
50 ppm	60	9.16	11.33	0.124	0.415	0.063	0.081
150 ppm	70	11.59	12.76	0.088	0.570	0.058	0.112
600 ppm	100	9.60	11.35	0.126	0.585	0.044	0.109
900 ppm	100	9.57	10.63	0.126	0.665	0.068	0.109
1200 ppm	65	8.46	9.56	0.074	0.434	0.049	0.071

III.5.7 Effet du dosage des ZnONPs sur la croissance des graines de blé

La Figure III.16 montre les différentes graines de blé cultivées après l'application de diverses concentrations de ZnONPs. Dans le cas des graines témoin, la germination des graines de blé a été observée à seulement 45%, tandis qu'une augmentation de la germination a été notée avec une élévation progressive de la dose (ppm) de ZnONPs.

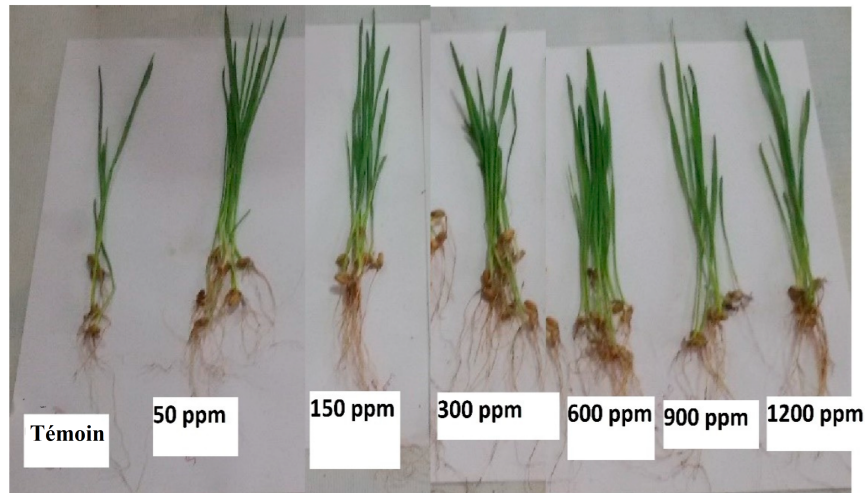


Figure III.16 : Croissance des graines de blé après traitement avec différentes concentrations de ZnONPs.

À 50 ppm et 150 ppm, une augmentation de 60 % et 70 % de la germination des graines a été observée, respectivement. De plus, lorsque la dose de ZnONPs était de 600 ppm, une augmentation de la germination des graines d'environ 100 % a été constatée. Cependant, une diminution de la germination des graines a été observée, par exemple à 900 ppm (100 %) et à 1200 ppm (70 %), respectivement.

Initialement, une faible germination des graines a été notée à faible dose de ZnONPs ; ensuite, une légère augmentation de la germination a été observée avec l'augmentation de la dose de ZnONPs. Lorsque la dose de ZnONPs était plus élevée, les plantes de blé ont commencé à présenter un effet phytotoxique, probablement dû à la nature métallique du zinc [201].

La dose à laquelle la plante de blé a montré la longueur maximale des racines (11.59 cm) était de 150 ppm de ZnONPs, et la croissance la plus faible (6.29 cm) a été observée avec les plants témoins. En ce qui concerne la longueur des pousses, la croissance la plus élevée (12.76 cm) et la plus faible (9.31 cm) ont été respectivement observées à 150 ppm et dans le témoin. La dose à laquelle le poids frais maximal (0.126 g) des racines des plantes de blé a été obtenu était de 600 ppm et 900 ppm, tandis que le poids frais le plus faible (0.042 g) a

été observé dans les plants témoins. Quant au poids des pousses, le plus élevé (0.665 g) et le plus bas (0.211 g) ont été respectivement observés à 900 ppm et dans le témoin. Concernant le poids sec des racines, le plus élevé (0.068 g) et le plus faible (0.011 g) ont été observés à 900 ppm et dans le témoin, respectivement, tandis que le poids sec des pousses le plus élevé (0.112 g) et le plus faible (0.046 g) ont été observés respectivement à 150 ppm et dans le témoin.

La discussion des résultats obtenus concernant les nanoparticules de ZnO en tant que photocatalyseurs met en lumière plusieurs aspects cruciaux qui permettent de mieux comprendre leur efficacité et leur potentiel d'application dans le traitement des polluants. Les données expérimentales révèlent que les nanoparticules de ZnO présentent une surface élevée, ce qui favorise l'adsorption de composés organiques sous irradiation UV ou visible, explique le taux de dégradation supérieur de divers contaminants, tels que les colorants et les antibiotiques.

D'un point de vue environnemental, les implications de ces résultats sont significatives, car l'utilisation de nanoparticules de ZnO pourrait apporter une solution durable pour la dépollution des eaux usées. Tout en offrant une alternative viable aux méthodes chimiques traditionnelles, qui sont souvent coûteuses et génératrices de sous-produits toxiques, la photocatalyse à l'aide du ZnO NPs est intrinsèquement attractive par sa capacité à fonctionner à température ambiante et à utiliser la lumière solaire comme source d'énergie. Cependant, il est essentiel de prendre en compte les effets à long terme de ces nanoparticules sur la santé humaine et l'écosystème. Des études complémentaires s'avèrent nécessaires pour évaluer la toxicité des résidus de ZnO et leur interaction avec d'autres contaminants environnementaux. En parallèle, la recherche sur l'optimisation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules, via des modifications chimiques ou par dopage, peut également ouvrir la voie à des rendements encore plus élevés, élargissant ainsi le champ d'application des technologies de photocatalyse basées sur le ZnO. Grâce à ces connaissances, les futures applications industriels en traitement des eaux usées pourraient devenir à la fois plus rentables et plus respectueuses de l'environnement, transformant ainsi le paysage de la gestion des polluants.

III.6 Conclusion

Ce chapitre met l'accent sur la synthèse de ZnONPs en utilisant des déchets de pelure d'oignon vert. La synthèse à partir de ce type de déchets végétaux pourrait s'avérer une approche économique, écologique et biocompatible. De plus, elle minimiserait les déchets

solides issus de l'accumulation des pelures d'oignons verts, qui attirent les mouches et les moustiques, vecteurs de plusieurs maladies.

Les ZnONPs obtenues ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques (UV-Vis, FTIR, MEB, MET, DRX, DDL), confirmant leur taille nanométrique, leur morphologie sphérique et allongée, ainsi que la présence de groupes fonctionnels issus de l'extrait végétal.

L'objectif de cette étude était d'évaluer le potentiel des ZnONPs synthétisés par l'extrait de ciboule pour dégrader colorant (bleu de méthylène) des eaux usées simulées. Ainsi que d'évaluer le potentiel des ZnONPs synthétisés pour dégrader les antibiotiques (ampicilline) des eaux usées. De plus, observer l'effet photocatalytique des ZnONPs sur l'élimination des antibiotiques et des colorants en présence de lumière UV et visible. Finalement, nous avons examiné l'effet des doses de ZnONPs en ppm sur la croissance des jeunes plants de blé.

En somme, ces résultats mettent en évidence l'efficacité des ZnONPs issues de synthèse verte aussi bien dans la dépollution des eaux contaminées que dans l'amélioration de la croissance végétale, à condition de maîtriser les doses utilisées.

Élimination des colorants sous irradiation solaire par ZnO NPs et leur composites

La lumière solaire constitue une méthode économique, écologique et peu coûteuse pour la photodégradation des polluants dans des conditions ambiantes. En tant que source d'énergie propre, renouvelable et abondamment disponible, le soleil représente une option idéale pour les techniques de traitement des eaux usées respectueuses de l'environnement. Cependant, seulement 5 % de cette lumière se trouve dans le domaine ultraviolet, tandis qu'environ 50 % se situe dans le domaine visible.

Les nanoparticules de ZnO présentent certaines limitations, telles qu'une faible absorption dans le spectre visible (moins de 5%) et une recombinaison rapide des charges, ce qui entrave la mobilité efficace des charges à la surface du matériau.

La combinaison du ZnO avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérojonctions peut élargir la plage d'absorption, réduire l'énergie de la bande interdite et améliorer la photodégradation sous la lumière visible en générant davantage de radicaux libres.

L'association du ZnO avec le CuO sous forme de nanocomposite peut former une hétérojonction p-n, ce qui améliore la séparation des charges et réduit la recombinaison, augmentant ainsi l'activité photocatalytique. Dans ce travail, les NPs de ZnO et le NC ZnO||CuO ont été synthétisés en utilisant un extrait des tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*. Les NPs synthétisées ont été caractérisées à l'aide de DRX, de spectroscopie Raman, FTIR, spectroscopie UV-DRS et de microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS (MEB-EDS). Cette recherche a mis en évidence le potentiel des NPs de ZnO et du NC ZnO||CuO biosynthétisés comme photocatalyseurs durables et efficaces pour le traitement des eaux usées, en particulier pour la dégradation du CV et du Rh-B dans des conditions naturelles [202].

IV.1 La Synthèse des nanoparticules de ZnO NPs et ZnO||CuO NC

IV.1.1 Matières utilisées

Tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*, Chlorure de zinc ($ZnCl_2$, 99%), Hydroxyde de sodium ($NaOH$, 97%), Sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 99%) et l'eau distillée (ED).

IV.1.2 Préparation de l'extrait des tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*

Les tiges fraîches de *Retama monosperma L. (Boiss)* ont été collectées localement de la région de Djebel Onk BIR EL ATER, (extrême est de l'Algérie). Les tiges ont été rincées plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée pour éliminer les particules résiduelles ou les substances organiques contaminantes, et séchées à l'ombre à température ambiante pendant 15 jours. Les tiges sèches ont ensuite été broyées mécaniquement pour obtenir une poudre fine et sèche. Pour préparer l'extrait aqueux des tiges et en extraire les composés bioactifs, environ 10 g de poudre ont été mélangés avec 100 mL d'eau distillée sous agitation continue pendant 24 heures. L'extrait a été filtré avec un papier filtre Whatman n° 01 et centrifugé pendant 5 minutes à 4000 rpm. L'extrait aqueux brun clair, avec un pH de 5, a été conservé à 3–4 °C. Il a ensuite été transféré dans des tubes Falcon et centrifugé plusieurs fois à 3000 rpm pendant 3 minutes pour éliminer tout dépôt avant son utilisation (Figure IV.1).

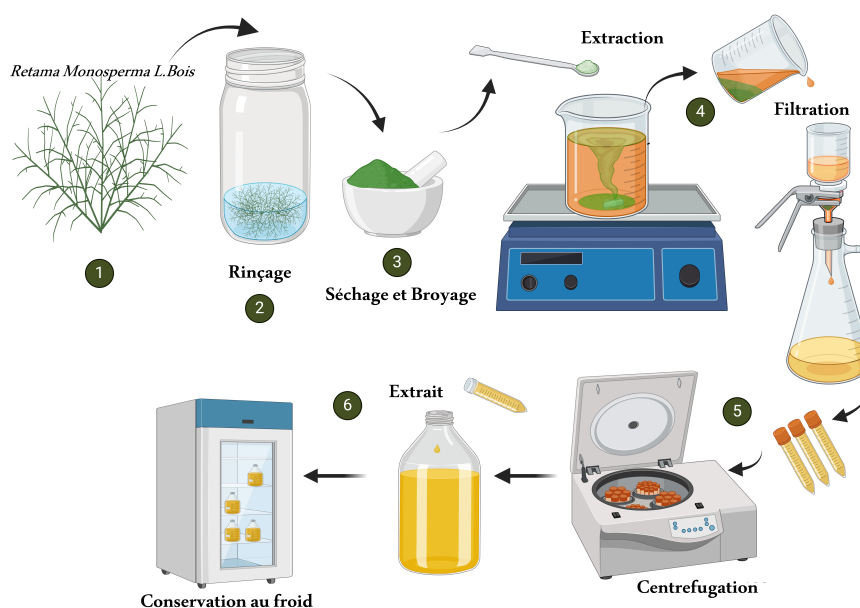


Figure IV.1 : La procédure de préparation de l'extrait aqueux des tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*.

IV.1.3 Biosynthèse de ZnO NPs et ZnO||CuO NC

Pour la biosynthèse des NPs de ZnO, environ 1.4 g de $ZnCl_2$ ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée sous agitation à 200–300 rpm pendant 20 minutes. 50 mL d'extrait ont été ajoutés goutte à goutte.

La solution a été agitée à 400–500 rpm pendant 2 heures et chauffée à 75 °C. Le pH a été ajusté de 5 à 8 en ajoutant progressivement une solution de $NaOH$ à 2M. Après 45 minutes, de petites particules blanches ont été observées dans la solution, formant un précipité (Figure IV.2).

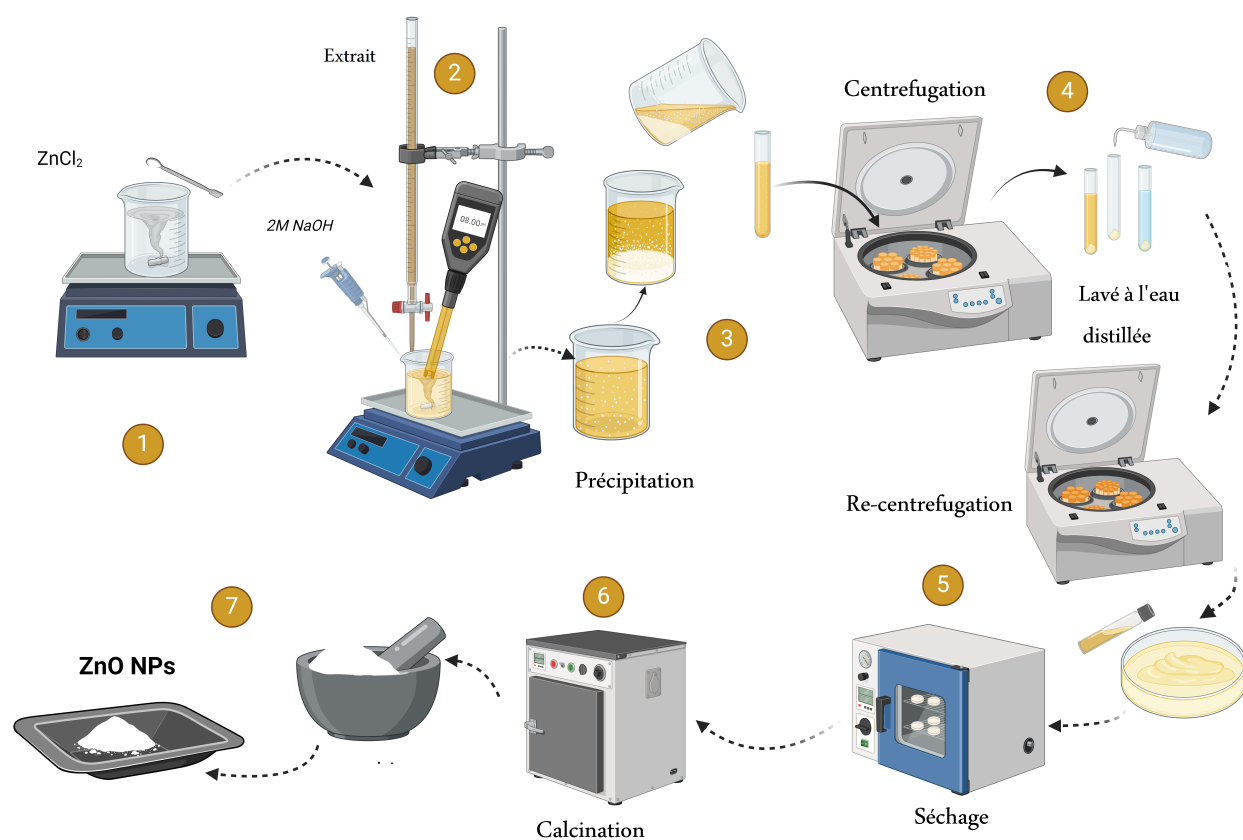


Figure IV.2 : La procédure de la synthèse verte des ZnO NPs.

Les nanocomposites de ZnO||CuO ont été obtenus avec un ratio ZnO/CuO de 0.65/0.35, en dissolvant 0.665 g de $ZnCl_2$ et 0.532 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 50 mL d'eau distillée. Le mélange a été vigoureusement agité à 200–300 rpm pendant 15 minutes.

Ensuite, 30 mL d'extrait ont été ajoutés progressivement, sous agitation à 400–500 rpm pendant 2 heures et chauffé à 75 °C. Le pH a été ajusté de 5 à 12 en ajoutant une solution de $NaOH$ à 2M (Figure IV.3).

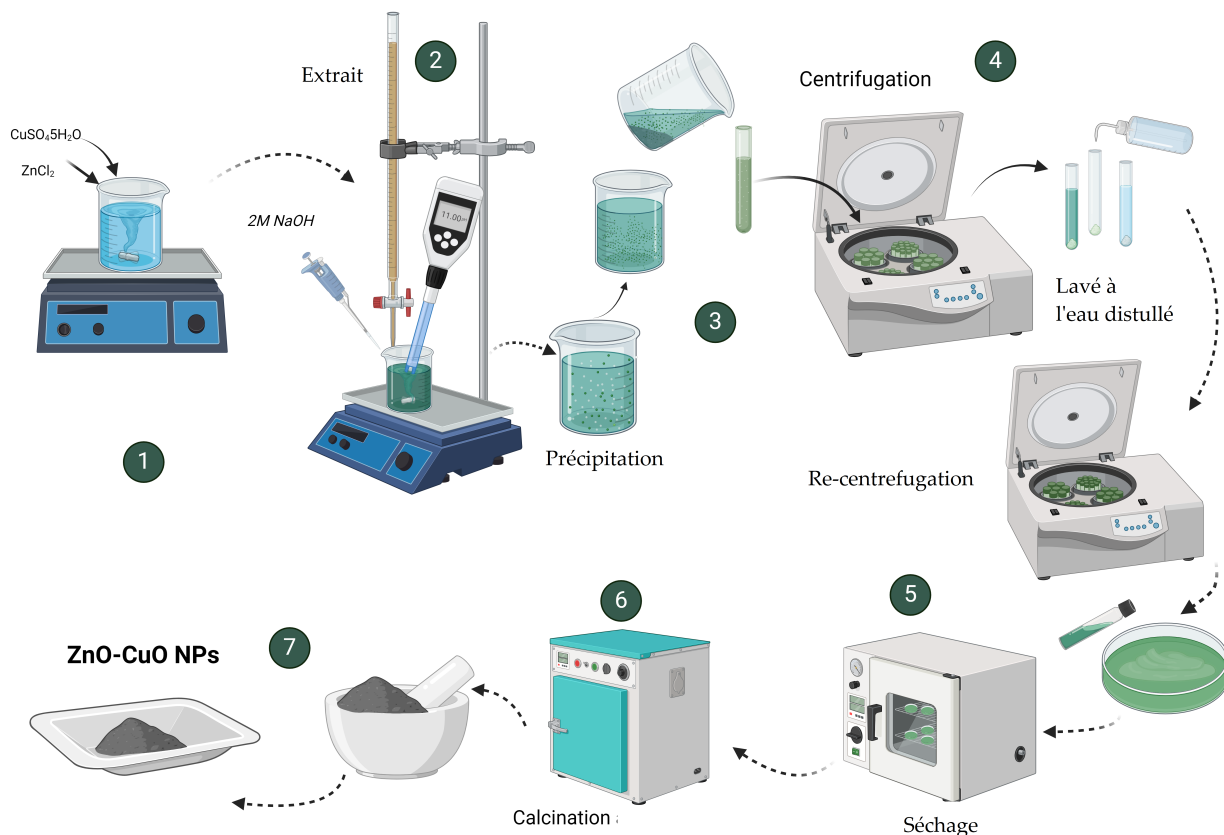


Figure IV.3 : La procédure de la synthèse verte des ZnO||CuO NC.

Les solutions de ZnO NPs et de NC ZnO||CuO ont été centrifugées pendant 7 minutes à 3000 rpm, puis refroidies à température ambiante. Les précipités ont été rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée, recentrifugés 2 à 3 fois pour éliminer les impuretés, séchés au four à 80 °C pendant 24 heures, et enfin calcinés à 400 °C pendant 3 heures dans un four à moufle.

En utilisant un mortier et un pilon, les nanoparticules de ZnO de couleur blanche ainsi que les nanoparticules de ZnO||CuO de couleur noire ont été soigneusement broyées jusqu'à obtenir une poudre très fine. Ces poudres ont ensuite été stockées en vue d'analyses futures.

IV.2 Caractérisation des ZnO NPs et ZnO||CuO NC

Diverses techniques de caractérisation ont été employées pour étudier les nanoparticules biosynthétisées, afin de confirmer le procédé de synthèse verte utilisant l'extrait de tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)* et de fournir des informations sur leurs propriétés, telles que les caractéristiques optiques, la taille nanométrique et les phases cristallines.

IV.2.1 Analyse par DRX

La structure cristalline des nanoparticules biosynthétisées a été analysée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XPERT-Pro, Pays-Bas) avec un rayonnement $\text{CuK } \alpha$ à une longueur d'onde dans la plage de balayage (2θ) de 10° à 80° . Une tension d'accélération de 40.0 kV et un courant appliqué de 30.0 mA ont été utilisés pour examiner les phases et la cristallinité des nanoparticules, avec une vitesse de balayage de $0.02^\circ/\text{min}$.

Les nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) pures et le nanocomposite ZnO||CuO (ZnO||CuO NC) ont été étudiés par diffraction des rayons X (DRX), comme illustré dans la Figure. IV.4. Pour les ZnO NPs purs, les plans cristallographiques du ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (202) sont représentés par les pics identifiés à 31.67° , 34.34° , 36.22° , 47.50° , 56.47° , 62.67° , 67.89° , 69.03° et 76.68° , respectivement. La structure wurtzite hexagonale du ZnO, avec un groupe d'espace $P63mc$ et des paramètres de maille $a = 3.2535 \text{ \AA}$ et $c = 5.2151 \text{ \AA}$, a été identifiée comme l'origine de tous les pics, sans aucun pic supplémentaire correspondant à des impuretés, conformément à la carte JCPDS n° 01-080-0074.

Pour le nanocomposite ZnO||CuO, les résultats DRX montrent des pics correspondant à la fois aux nanoparticules de CuO et de ZnO. Les pics caractéristiques du CuO apparaissent généralement autour de 32.66° , 35.39° , 38.77° , 48.74° , 58.21° , 61.41° , 66.37° et 74.80° , correspondant aux plans de réflexion (110), $(11\bar{1})$, (111), $(20\bar{2})$, (020), (113), (311) et (004), selon les données de la carte JCPDS n° 00-048-1548. Tous ces pics correspondent à la structure cristalline monoclinique du CuO, avec un groupe de symétrie $C2/c$ et des paramètres de maille $a = 4.6883 \text{ \AA}$, $b = 3.4229 \text{ \AA}$ et $c = 5.1319 \text{ \AA}$. Les pics de ZnO correspondent à ceux mentionnés précédemment, mais avec des positions légèrement décalées à 31.60° , 34.42° , 36.27° , 47.33° , 56.60° , 62.90° , 67.71° , 69.05° et 77.29° .

Ce décalage par rapport aux pics des ZnO NPs purs indique la formation réussie du composite ZnO||CuO, où les nanoparticules de CuO présentent un système monoclinique et celles de ZnO une structure hexagonale wurtzite, conformément aux motifs DRX de Rietveld. Les intensités relatives des pics de ZnO et CuO varient en fonction de leurs proportions. En appliquant la formule de Scherrer, la taille moyenne des cristallites a été estimée à environ 23 nm pour le ZnO et 21 nm pour le ZnO||CuO.

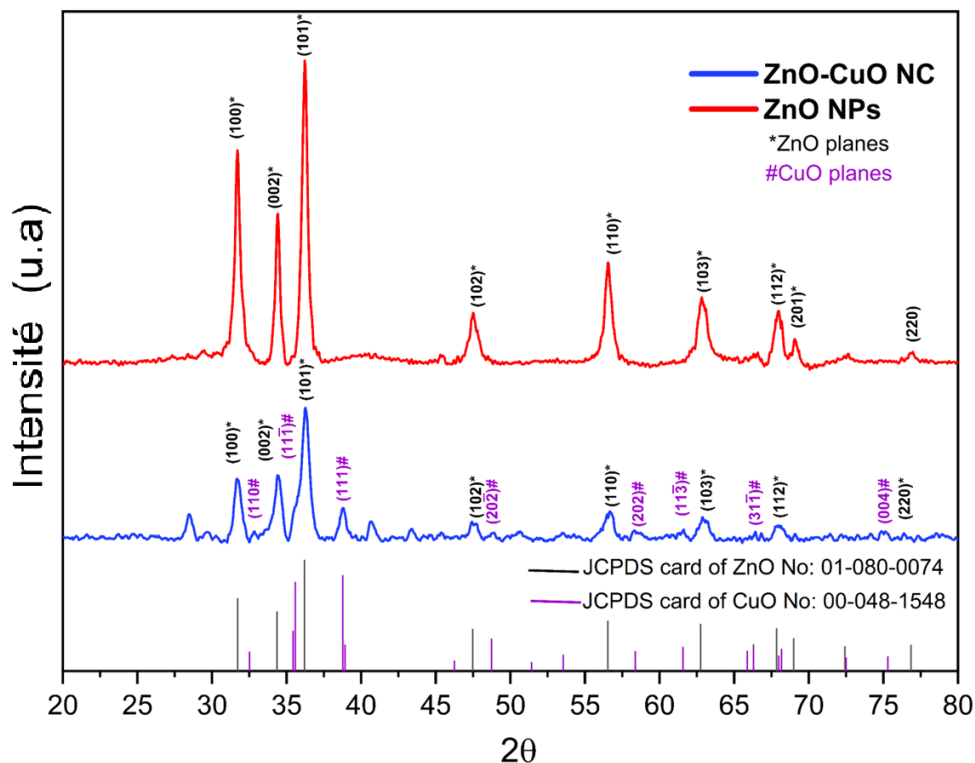


Figure IV.4 : Motifs DRX des ZnO NPs et ZnO||CuO NC.

IV.2.2 Analyse DRS UV-Vis

Un spectrophotomètre de réflexion diffuse dans l'ultraviolet-Visible (Perkin Elmer Lambda 35, Waltham, MA, USA) a été utilisé pour examiner les propriétés optiques dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. L'énergie de la bande interdite a été estimée pour les transitions directement permises à l'aide de la formule de Tauc :

$$(F(R)h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV.1})$$

Où $F(R)$ est le coefficient d'absorption déterminé par la fonction de Kubelka-Munk :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{IV.2})$$

Les termes R , $h\nu$, et E_g représentent respectivement la réflectance diffuse de l'échantillon, l'énergie des photons et l'énergie de la bande interdite. A est une constante proportionnelle. Les valeurs de la bande interdite des NPs de ZnO et du NC ZnO||CuO ont été obtenues en traçant $(F(R)h\nu)^2$ en fonction des énergies des photons (eV). L'énergie de la bande interdite a été déterminée en extrapolant la portion linéaire de la courbe de Tauc jusqu'à l'axe des abscisses :

$$(F(R)h\nu)^2 = 0 \quad (IV.3)$$

Les spectres DR des échantillons de ZnO NPs et de ZnO||CuO NC ont été mesurés dans la plage de 200 à 800 nm à température ambiante, comme illustré dans les Figures IV.5 et IV.6. La réflectance des ZnO NPs commence à augmenter brusquement vers 350 nm, avec une caractéristique de forte réflectance observée autour de 375 nm dans la région UV.

L'énergie du gap optique direct (E_g) a été calculée à 3.29 eV en utilisant l'équation de Tauc et le modèle de Kubelka-Munk [203], ce qui est en bon accord avec la valeur rapportée pour le gap d'énergie du ZnO, soit 3.37 eV . Des résultats similaires ont été rapportés par Silva et al., qui ont obtenu une énergie de gap de 3.28 eV pour des ZnO NPs purs synthétisés par une méthode verte utilisant la gomme de *Mangifera indica* comme agent stabilisant [204].

La combinaison du ZnO avec des oxydes métalliques améliore l'absorption de lumière et la séparation des charges, entraînant une réduction du gap énergétique par rapport au ZnO pur . Pour les ZnO||CuO NC, la réflectance commence à augmenter à 375 nm, avec une caractéristique de haute réflectance marquée autour de 410 nm, en comparaison avec les ZnO NPs. Ce décalage vers le rouge dans le spectre de réflectance, de l'ultraviolet vers la région visible, est probablement dû à la distribution uniforme et au ratio CuO/ZnO, ainsi qu'aux changements dans la taille des cristallites et la morphologie du CuO en complément du ZnO dans le ZnO||CuO NC. En utilisant la même méthode que pour les ZnO NPs, l'énergie du gap optique direct (E_g) pour les ZnO||CuO NC a été estimée à 3.03 eV (Figure IV.6) .

Ben Salem et ses collègues, à travers une synthèse hydrothermale, ont étudié divers oxydes métalliques (MO), y compris Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO et NiO combinés avec du ZnO dans des ZnO-MO NCs, et ont obtenu une valeur de gap comparable de 3.03 eV pour le ZnO||CuO NC . Jalali et son équipe ont synthétisé des nanocomposites ZnO||CuO à deux valeurs de pH initiales différentes en utilisant la méthode de précipitation et ont estimé l'énergie du gap à 3.08 eV [205].

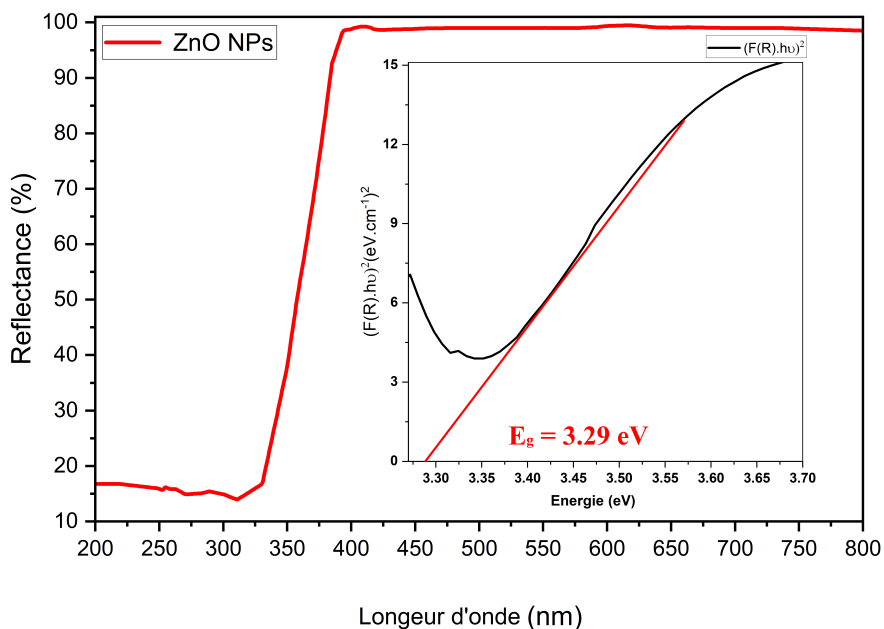


Figure IV.5 : Spectres de Réflectance Diffuse DRS avec les tracés de $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons de ZnO NPs.

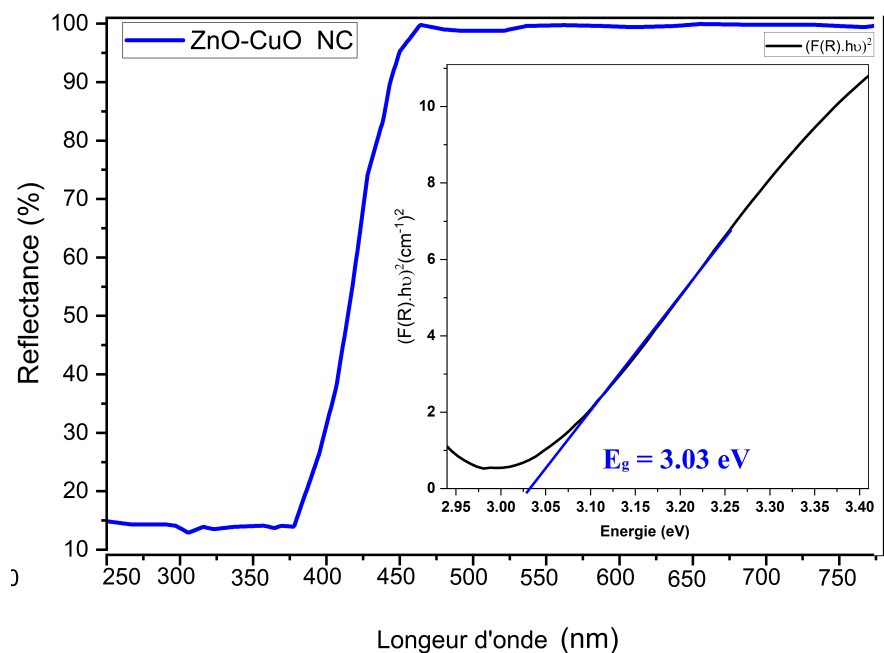


Figure IV.6 : Spectres de Réflectance Diffuse DRS avec les tracés de $(F(R)h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons de ZnO||CuO NC.

IV.2.3 Analyse FTIR

Pour analyser les groupes fonctionnels, environ 5 ml d'extrait de tige et 2 mg de chaque échantillon de nanoparticules ont été étudiés en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) modèle Perkin Elmer (Perkin Elmer Inc., Waltham, MA, USA).

Les analyses ont été effectuées dans la plage de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Après avoir mélangé la poudre avec du bromure de potassium (KBr) dans un rapport de 198/2 mg, les mélanges ont été comprimés à l'aide d'une presse hydraulique pour obtenir un disque de 1,5 cm avant l'examen [206].

L'analyse FTIR a été réalisée pour identifier les composés bioactifs potentiels responsables de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) et des nanocomposites ZnO||CuO (ZnO||CuO NC) en tant qu'agents de stabilisation. Ces composés incluent les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins condensés et les alcaloïdes présents dans l'extrait des tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*.

L'analyse a été effectuée sur les poudres synthétisées de ZnO NPs, ZnO||CuO NC, ainsi que sur l'extrait aqueux de la plante, comme illustré dans la Figure IV.7.

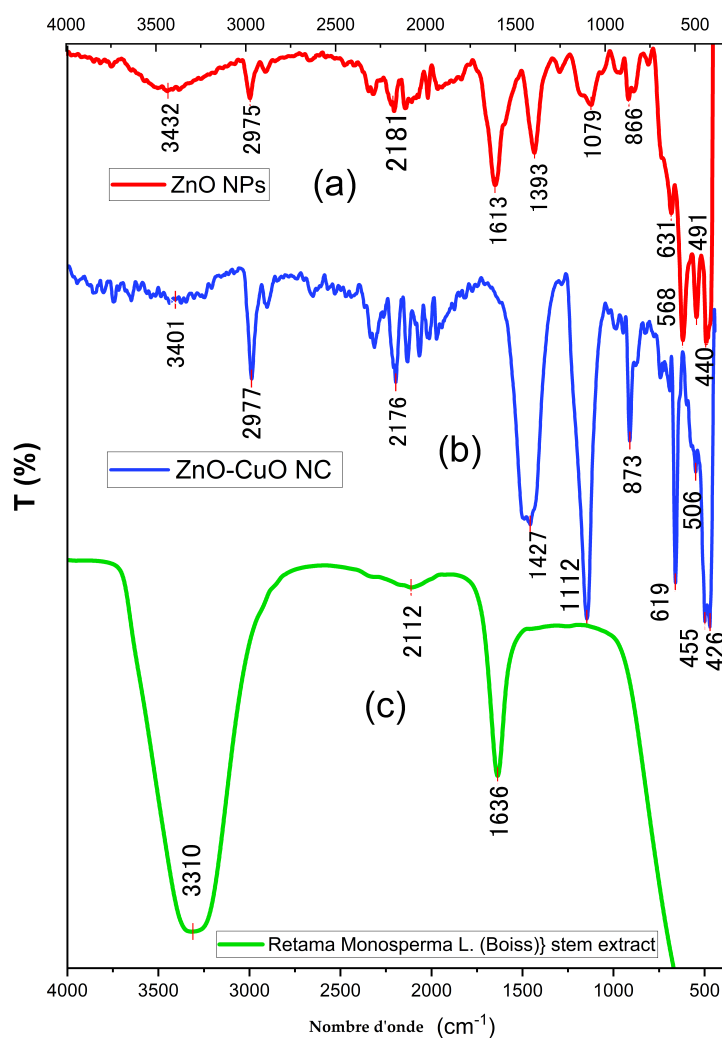


Figure IV.7 : Spectre FTIR de (a) ZnO NPs, (b) ZnO||CuO NC et (c) extrait des tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*.

Les larges bandes observées à 3401, 3432 et 3310 cm^{-1} correspondent aux groupes fonctionnels (O-H), probablement associés aux composés phénoliques, aux flavonoïdes et aux groupes polyphénoliques.

Ces bandes présentent des variations dans les liaisons hydrogène entre l'extrait, les ZnO NPs et les ZnO||CuO NC [207]. Une diminution de l'intensité de ces bandes a été notée dans les nanoparticules après séchage et calcination, indiquant une modification des interactions chimiques.

Des pics supplémentaires ont été détectés à 2975, 866 et 631 cm^{-1} pour les ZnO NPs, ainsi qu'à 2979 et 873 cm^{-1} pour les ZnO||CuO NC. Ces pics sont associés aux vibrations d'élongation (C-H), mettant en évidence leur rôle dans le capping des nanoparticules [208].

Par ailleurs, les pics à 2181, 2176 et 2112 cm^{-1} pour les ZnO NPs, ZnO||CuO NC et l'extrait respectivement, sont attribués aux vibrations d'élongation asymétriques des molécules de CO_2 .

Les pics à 1427 et 1393 cm^{-1} observés pour les ZnO NPs et ZnO||CuO NC correspondent aux vibrations d'élongation des groupes (C=C) [208]. De plus, les pics à 1636 et 1613 cm^{-1} , respectivement associés à l'extrait et aux ZnO NPs, sont attribués aux vibrations d'élongation des groupes carbonyles (C=O) [209].

Les pics identifiés à 1112 et 1079 cm^{-1} pour les ZnO NPs et ZnO||CuO NC indiquent des vibrations (C-O) dans des composés phénoliques et alcooliques [210]. Les décalages des pics dans les nanoparticules synthétisées (ZnO NPs et ZnO||CuO NC) suggèrent que les groupes fonctionnels présents dans l'extrait ont joué un rôle actif dans leur synthèse [211].

Les vibrations d'élongation des oxydes métalliques sont généralement situées entre 400 et 600 cm^{-1} [212]. Dans cette plage, les pics à 426, 440, 491 et 568 cm^{-1} , de forte intensité, sont attribués aux liaisons (Zn-O) dans les ZnO NPs et ZnO||CuO NC [210].

Les pics à 506 et 455 cm^{-1} observés dans les ZnO||CuO NC sont associés aux liaisons (Cu-O) [210]. Ces observations confirment la formation réussie des nanoparticules d'oxydes métalliques (Zn-O et Cu-O) dans les ZnO NPs purs et dans les nanocomposites ZnO||CuO.

IV.2.4 Étude de la morphologie, de la forme, de la composition élémentaire et de la taille des ZnO NPs et ZnO||CuO NC par MEB-EDS

L'analyse de la composition élémentaire, de la forme, de la taille des particules et de la morphologie des nanoparticules biosynthétisées a été réalisée en utilisant la microscopie

électronique à balayage à émission de champ combinée à l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS, modèle Thermo Fisher Apreo 2 C, Pays-Bas), équipée d'une source électronique FEG-Schottky dans une plage de tension d'accélération de 1 à 15 kV, avec une résolution de 17 nm et une plage de grossissement de 80 à 100 000x.

Les images MEB présentées dans la Figure. IV.8 (a), (b) et (c) montrent que les ZnO NPs présentent une morphologie sphérique avec une bonne distribution.

En revanche, les images IV.8 (d), (e) et (f) révèlent que les ZnO||CuO NC présentent à la fois des morphologies sphériques et hexagonales, avec un certain nombre de particules étroitement espacées et sans forme distincte, en raison de l'agglomération. Cette agglomération pourrait être due à l'effet de stabilisation des constituants phénoliques bioactifs présents dans l'extrait.

Les histogrammes de distribution de taille des particules, qui permettent de visualiser la répartition des tailles des particules dans un échantillon, sont générés à l'aide du logiciel ImageJ, un outil d'analyse d'images largement utilisé dans le domaine de la recherche scientifique, ces images montrent que la distribution moyenne des tailles des ZnO NPs varie entre 20 et 80 nm, avec une taille moyenne de 49 nm. Pour les ZnO||CuO NC, la taille des particules varie entre 25 et 95 nm, avec une taille moyenne de 61 nm.

La forme et la taille des nanoparticules dépendent étroitement des conditions expérimentales appliquées lors de leur élaboration. En effet, plusieurs paramètres influencent la croissance des particules. Parmi ceux-ci, on peut citer la méthode de synthèse adoptée, la température de réaction, la durée du traitement, le pH du milieu, la concentration des réactifs, ainsi que la présence éventuelle d'agents stabilisants ou complexants. Chacun de ces facteurs peut modifier la cinétique de nucléation et de croissance cristalline, conduisant à des variations notables de la morphologie, de la distribution granulométrique et du degré de cristallinité. Par conséquent, ces paramètres déterminent in fine les propriétés physico-chimiques des nanoparticules, telles que leur surface spécifique, leur réactivité chimique, leurs propriétés optiques ou encore leur stabilité [213].

Les cartes d'analyse élémentaire EDS révèlent la présence de zinc (Zn) et d'oxygène (O) dans les ZnO NPs, avec des compositions massiques atomiques de 50.66 % et 48.78 %, respectivement, sans impuretés détectées.

Pour les ZnO||CuO NC, les éléments Zn, O et cuivre (Cu) sont présents, avec des compositions massiques atomiques de 33.30 %, 55.20 % et 11.50 %, respectivement, confirmant

la biosynthèse réussie des ZnO NPs et ZnO||CuO NC.

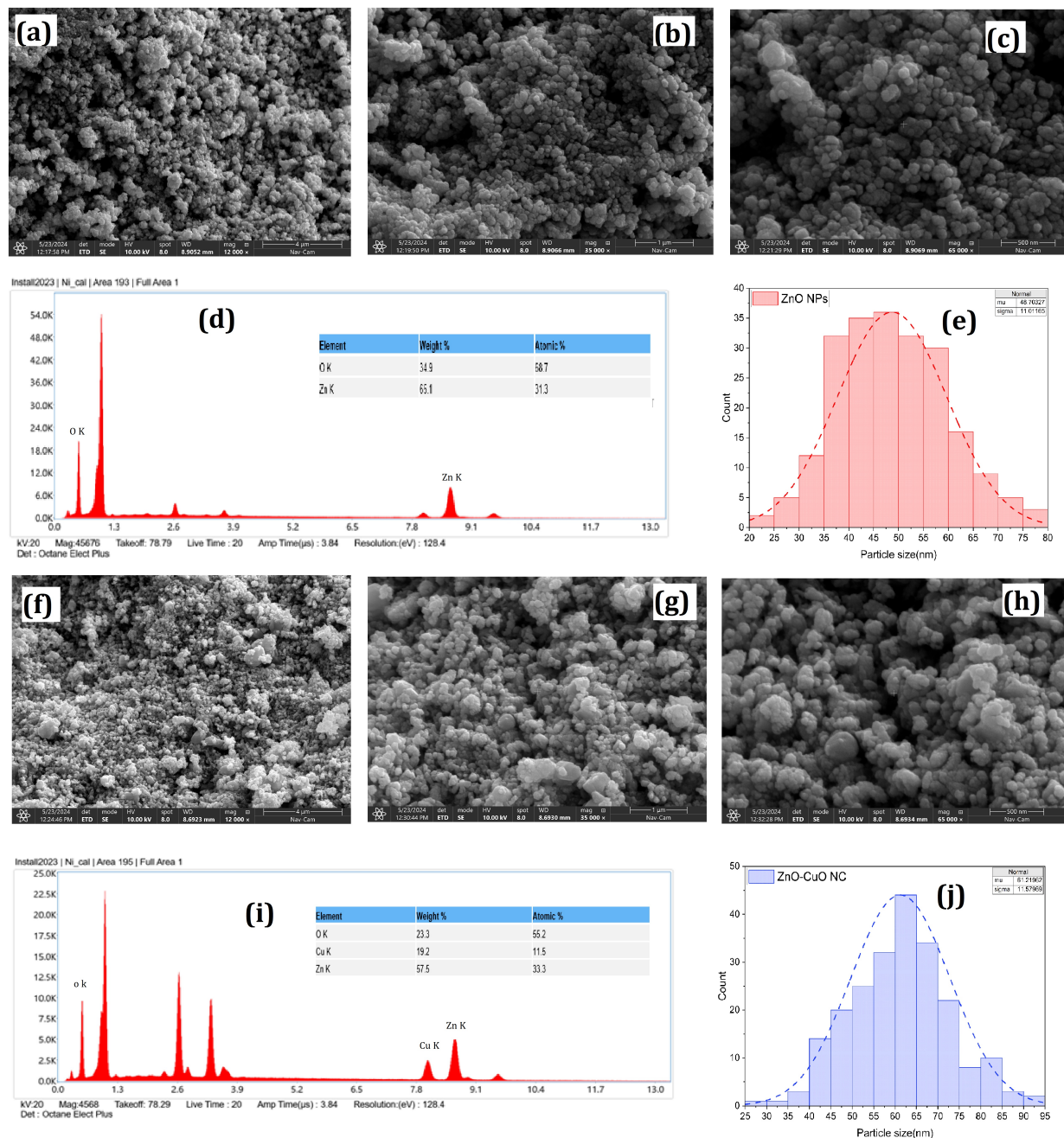


Figure IV.8 : Images MEB (a), (b), (c) des ZnO NPs et (d), (e), (f) des ZnO||CuO NC, distribution de la taille des particules et analyses EDS (g), (h) des ZnO NPs et (i), (j) des ZnO||CuO NC.

IV.2.5 Étude des modes de vibration par spectroscopie micro-Raman

Les modes optiques de vibration ont été étudiés via la spectroscopie micro-Raman (RENISHAW, Angleterre) dans une plage spectrale de 200 à 800 cm^{-1} avec une excitation laser de 532 nm à température ambiante.

La théorie des groupes donne l'expression suivante pour les phonons optiques de la phase hexagonale wurtzite de ZnO avec le groupe spatial P63mc au point de la zone de Brillouin :

$$\Gamma_{op(ZnO)} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (IV.4)$$

Les modes E_1 , A_1 et E_2 sont actifs dans la diffusion Raman, tandis que les modes B_1 (bas) et (haut) sont inactifs dans les spectres Raman, comme l'indiquent les règles de sélection. De plus, les modes polaires E_1 et A_1 sont séparés en modes optiques longitudinaux (LO), où les vibrations sont alignées avec la direction de propagation de l'énergie, et en modes optiques transversaux (TO), perpendiculaires à cette direction. Les modes E_2 se composent de phonons à basse et haute fréquence : le mode E_2 (haut) est lié aux vibrations des sous-réseaux plus lourds de Zn, tandis que le mode E_2 (bas) correspond aux vibrations des atomes d'oxygène [214].

En revanche, la structure monoclinique du CuO , caractérisée par le groupe spatial C_{2h}^6 , présente neuf phonons optiques, qui peuvent être exprimés comme suit :

$$\Gamma_{op(CuO)} = 3A_u + 3B_u + A_g + 2B_g \quad (IV.5)$$

Six modes de phonons optiques ($3A_u + 3B_u$) sont actifs en IR, tandis que trois modes ($2B_g + 3A_g$) sont actifs en Raman. La Figure. IV.9 montre les décalages Raman des ZnO NPs et des ZnO||CuO NC. Pour les ZnO NPs et les ZnO||CuO NC, le pic observé à 435 cm^{-1} , d'intensité élevée, est attribué au mode E_2 (haut) de ZnO [215], tandis que le spectre Raman de second ordre, provenant des phonons à la frontière de la zone (E_2 haut - E_2 bas), présente un pic à 329 cm^{-1} [216].

Le mode A_1 (TO) est identifié par le pic à 380 cm^{-1} , tandis que le pic observé à 411 cm^{-1} correspond au mode de vibration E_1 (TO) [215]. Les phonons LO de A_1 et E_1 sont associés à la bande de fréquence dans la plage $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$. Les pics correspondant aux modes A_1 (LO) et E_1 (LO) sont situés à 534 cm^{-1} et 583 cm^{-1} , respectivement. Ces pics sont présents à la fois pour les ZnO NPs et les ZnO||CuO NC.

De plus, pour les ZnO NPs, les groupes acétate utilisés lors du processus de synthèse sont responsables de la flexion symétrique (O-C-O) observée à 663 cm^{-1} [214]. Les spectres des ZnO||CuO NC présentent des modes optiques actifs avec des pics à 293 cm^{-1} et 626 cm^{-1} , correspondant respectivement aux modes A_g et B_{g2} . En outre, le second mode de CuO, B_{g1} ,

chevauche le mode A_1 (TO) de ZnO, créant un pic plus large à 378 cm^{-1} par rapport au pic correspondant des ZnO NPs [217].

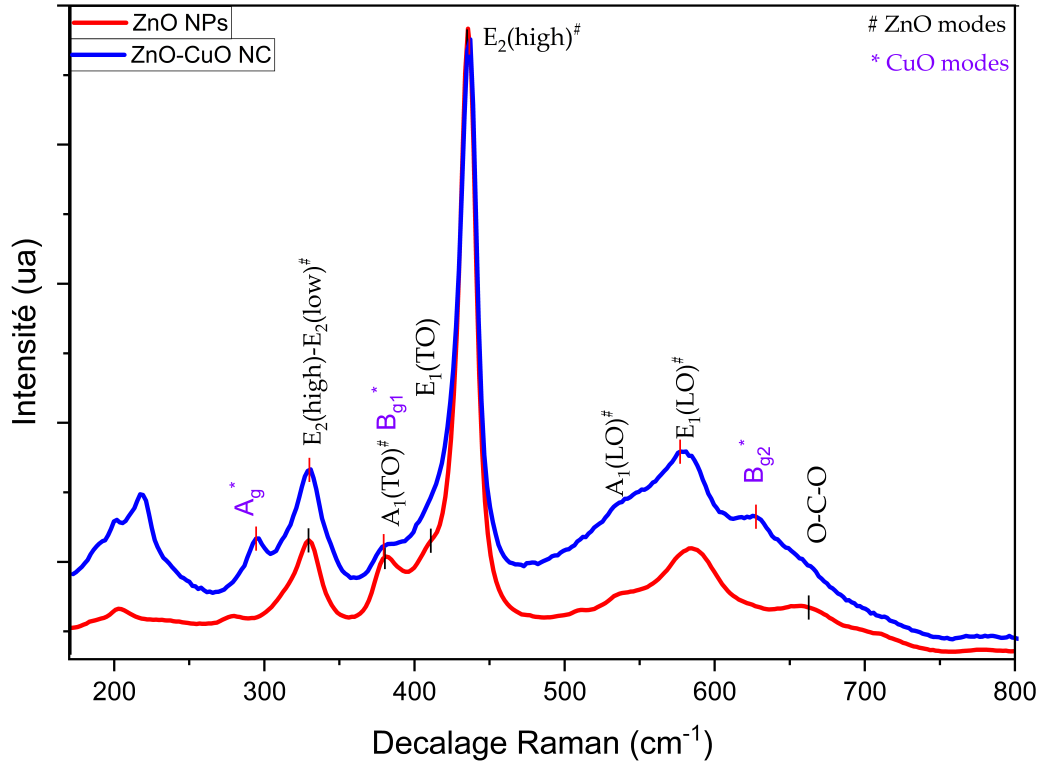


Figure IV.9 : Spectres Raman des ZnO NPs et ZnO||CuO NC.

IV.3 Dégradation photocatalytique de Rh-b et CV

IV.3.1 Préparation des solutions aqueuses de colorants

Les solutions aqueuses des colorants Rh-b et CV ont été préparées dans deux flacons jaugés distincts. Environ 200 ml de chaque colorant ont été dissous à une concentration de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les deux échantillons ont ensuite été divisés en deux portions égales de 100 ml chacune, dans des béchers, pour des études expérimentales ultérieures.

IV.3.2 Expérience photocatalytique

Les activités photocatalytiques des ZnO NPs et des ZnO||CuO NC ont été étudiées dans un environnement ouvert sous irradiation solaire, en dégradant des solutions aqueuses de Rh-b et CV, comme illustré dans la Fig. IV.10. L'application a été réalisée pendant les heures de midi, lors d'une journée ensoleillée et claire en mai 2024 (température ambiante : 33°C) à Biskra (nord-est du désert algérien). L'intensité moyenne de l'irradiation solaire était de $1317 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ selon la base de données Surface Meteorology and Solar Energy (SSE) de la NASA.

Après avoir ajouté 100 mg de catalyseur (ZnO NPs et ZnO||CuO NC) à 100 ml des solutions de colorants Rh-b et CV préparées à 10 ppm, les mélanges ont été maintenus sous agitation à 200 rpm dans l'obscurité pendant 30 minutes, afin d'établir l'équilibre d'adsorption et de désorption entre les catalyseurs et les colorants organiques à température ambiante et $\text{pH} = 7$ [218].

Ensuite, les mélanges ont été transférés à l'extérieur sous irradiation solaire à 25°C , avec agitation à 250 rpm. La température des solutions a été contrôlée et fixée à l'aide d'un circuit fermé d'eau froide. Un échantillon de 5 ml de la solution a été prélevé à intervalles réguliers toutes les 15 minutes à partir du bécher, filtré à l'aide d'un filtre Millipore, puis analysé par spectroscopie UV-Visible aux longueurs d'onde d'absorption maximale de 555 et 580 nm pour Rh-b et CV, respectivement. L'expérience a été poursuivie pendant 120 minutes. La même procédure a été appliquée pour les solutions de colorants CV et Rh-b dans l'expérience de photolyse, à l'exception des catalyseurs.

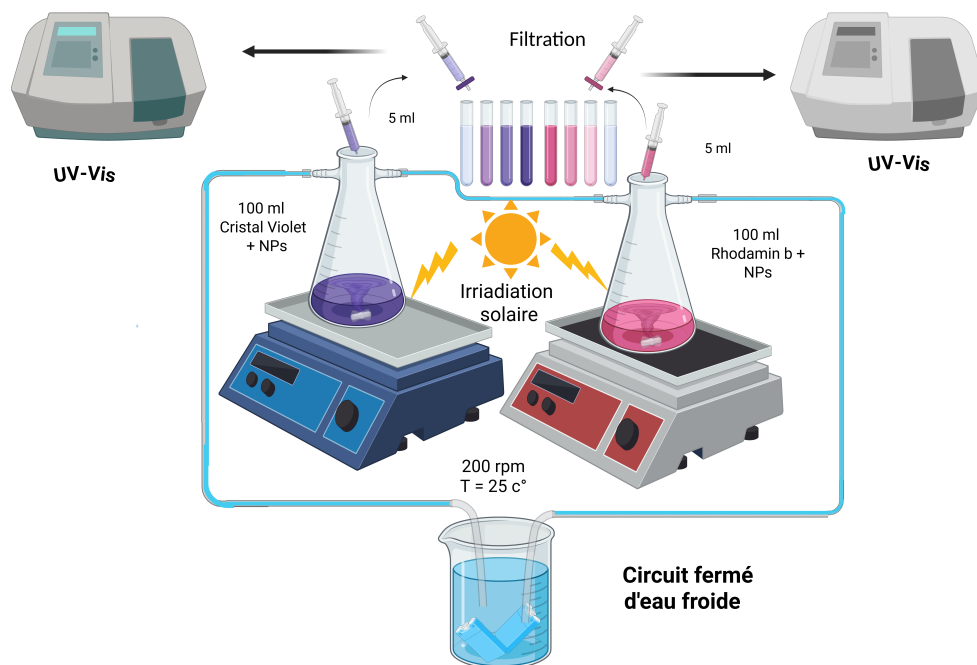


Figure IV.10 : Schéma de la photodégradation de Rh-b et CV utilisant les ZnO NPs et ZnO||CuO NC en présence de lumière solaire.

IV.3.3 Élimination du CV et du Rh-b sous irradiation solaire

Après l'équilibre d'adsorption et de désorption dans la phase sombre, et après les 15 premières minutes d'irradiation directe sous lumière solaire, l'intensité d'absorption des colorants Rh-b et CV traités avec les ZnO NPs et les ZnO||CuO NC a commencé à diminuer

progressivement avec des temps d'exposition plus longs. Cela pourrait indiquer l'élimination de la majorité de Rh-b et CV à l'aide des ZnO NPs et des ZnO||CuO NC, comme le montre la Figure. IV.11.

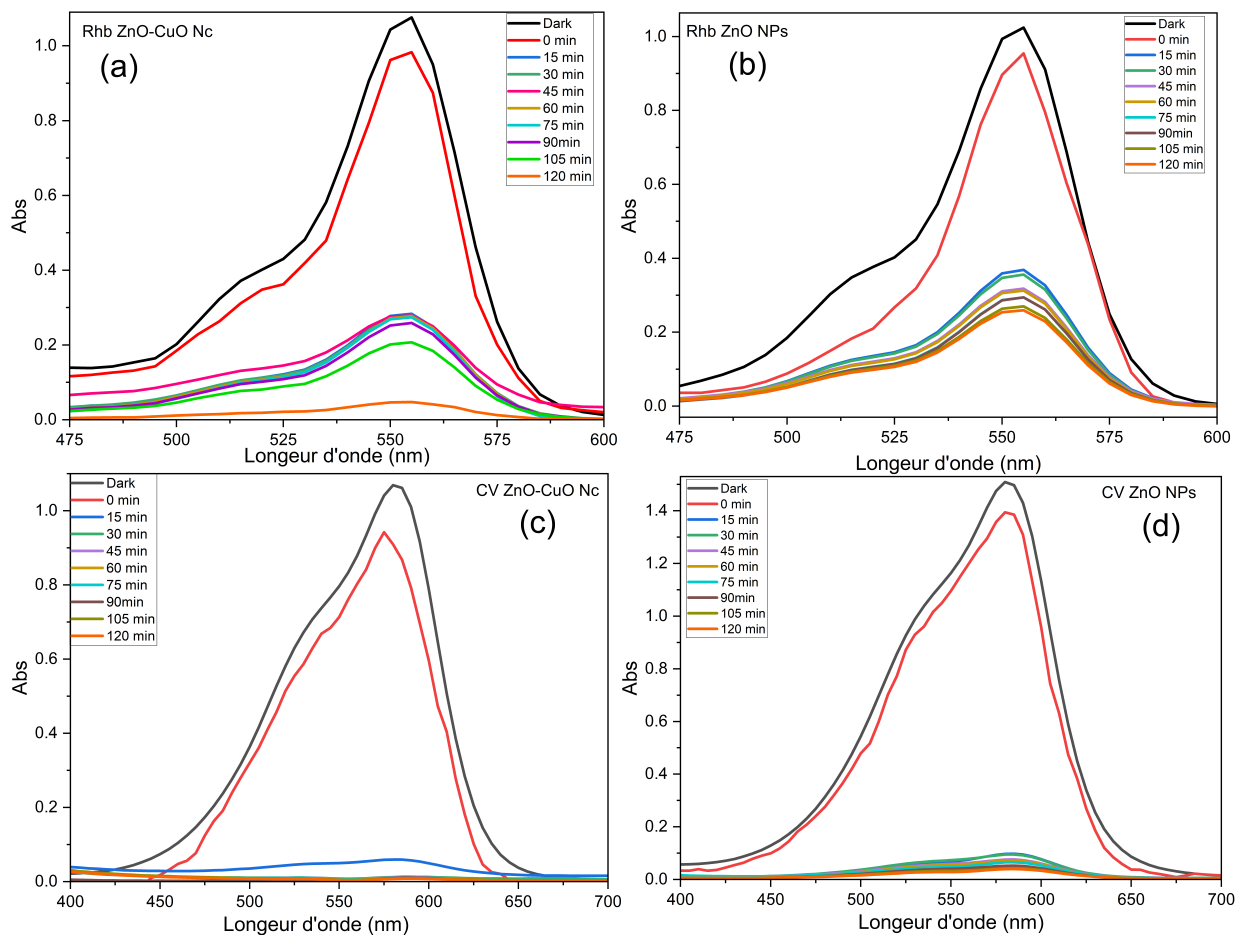


Figure IV.11 : Spectres d'absorbance UV-Vis de (a) Rh-b avec ZnO||CuO NC, (b) Rh-b avec ZnO NPs, (c) CV avec ZnO||CuO NC, et (d) CV avec ZnO NPs .

La Figure IV.12 présente les courbes du rapport A_t/A_0 des échantillons de Rh-b et CV pendant la phase sombre et l'irradiation sous lumière solaire. L'efficacité d'élimination de Rh-b et CV à l'aide des ZnO NPs est respectivement de 74.66% et 97.39%, tandis qu'elle augmente à 95.58% et 99.35% pour CV et Rh-b, respectivement, lorsque l'on utilise les ZnO||CuO NC.

L'utilisation des ZnO NPs et ZnO||CuO NC comme nanophotocatalyseurs sous irradiation UV, visible et solaire pour éliminer divers colorants tels que Rh-b et CV des eaux usées a été explorée par plusieurs chercheurs. Jeevarathinam et Asharani ont démontré l'élimination du colorant Rh-b des eaux usées en utilisant des ZnO NPs, CuO NPs et ZnO||CuO NC via une méthode de synthèse verte utilisant l'extrait de feuilles de *Tragia involucrata* L. Après

optimisation, et sous des conditions de $\text{pH} = 9$ et une concentration en catalyseur de 1 mg/l pour une concentration de colorant de 10 ppm , les CuO NPs, ZnO NPs et ZnO||CuO NC ont montré des niveaux d'efficacité élevés de 78%, 83% et 96.1%, respectivement, après 105 minutes sous lumière UV et visible [219].

D'autre part, Bhamini et son équipe de recherche ont synthétisé des ZnO NPs en utilisant une méthode de synthèse verte, écologique et peu coûteuse via l'extrait de feuilles de *Ficus religiosa*. À une concentration de 10 ppm de solution de colorant CV, un taux d'efficacité de photodégradation du colorant de 95% a été atteint après 60 minutes sous lumière UV [220].

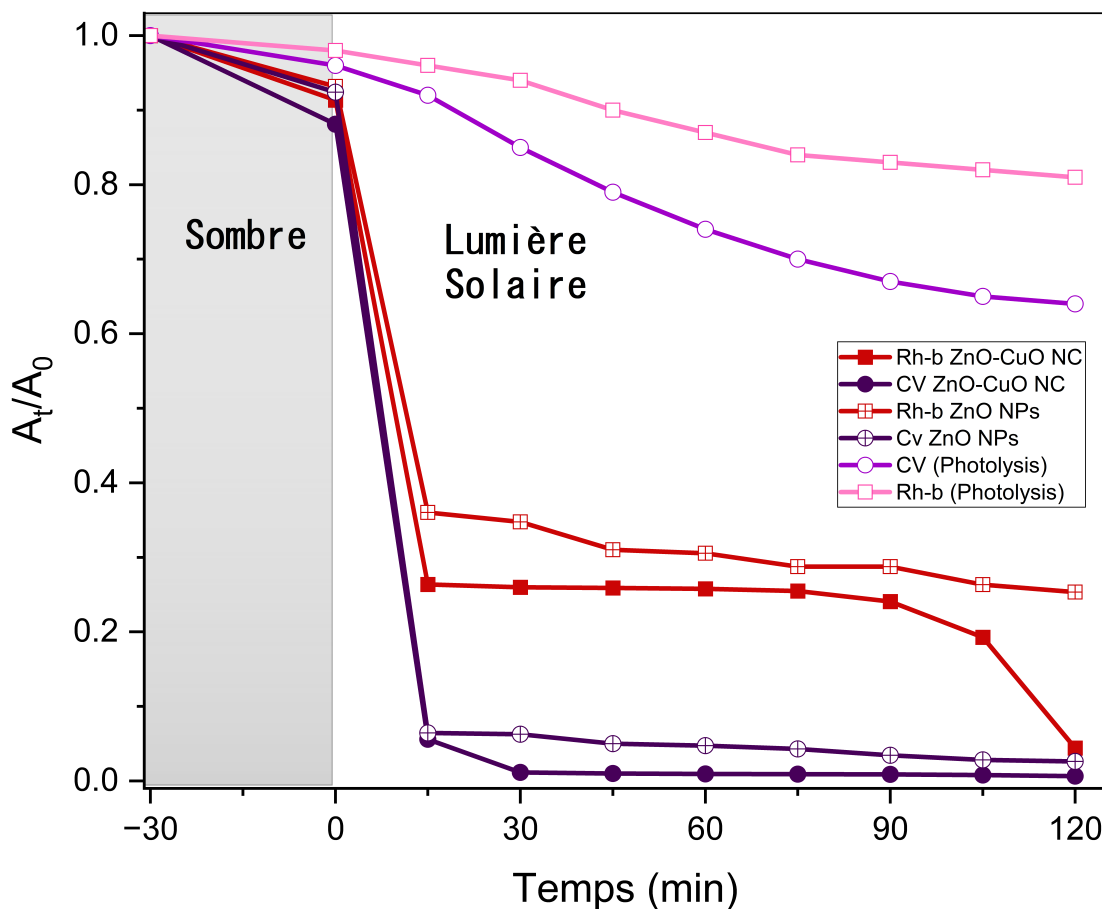


Figure IV.12 : Courbes d'adsorption, de photolyse et de dégradation photocatalytique de Rh-b et CV avec ZnO NPs et ZnO||CuO NC.

La littérature rapporte que les ZnO||CuO NC améliorent considérablement les performances photocatalytiques par rapport aux ZnO NPs (Tableau IV.1)

Table IV.1 : Comparaison des photocatalyseurs ZnO d'origine biologique pour la dégradation du Rh-B et CV

Photocatalyseur ZnO	Plante/Micro-organisme	Taille et forme	Méthode de synthèse	Source lumineuse	Taux de dégradation (%)	Réf
ZnO CuO	<i>Retama monosperma L. (Boiss)</i>	61 nm, sphérique / hexagonale	Verte	Solaire	Rh-B : 95%, CV : 99%	Présente étude
CuO/ZnO	<i>Ragia involuocrata L.</i>	39 nm, sphérique	Verte	Vapeur mercure (250 W)	Rh-B : 91%	[219]
ZnO/CuO	<i>Argyrea nervosa</i>	55 nm, sphérique	Verte	Xénon (100 W)	Rh-B : 90%	[221]
ZnO/CuO	<i>Ficus benghalensis</i>	38.5 nm, nanobâtonnets	Verte	Solaire	Rh-B : 80%	[222]
ZnO NPs	<i>Retama monosperma L. (Boiss)</i>	48 nm, sphérique	Verte	Solaire	Rh-B : 74%, CV : 97%	Présente étude
ZnO NPs	<i>Ragia involuocrata L.</i>	34 nm, sphérique	Verte	Vapeur mercure (250 W)	Rh-B : 83%	[219]
ZnO NPs	<i>Ficus benghalensis</i>	38 nm, nanofeuilles	Verte	Solaire	Rh-B : 68%	[222]
ZnO NPs	<i>Ficus religiosa</i>	–	Verte	Vapeur mercure (125 W)	CV : 95%	[220]
ZnO NPs	<i>Delonix elata</i>	19 nm, hexagonale	Verte	Xénon (500 W)	CV : 86%	[223]

IV.3.4 Étude cinétique de la photodégradation

Afin d'étudier le processus de photodégradation des colorants sous exposition à la lumière solaire, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, basés sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood, ont été formulés selon les équations suivantes [224][225] :

$$\ln \left(\frac{A_0}{A_t} \right) = k_1 t \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} = k_2 t \quad (\text{IV.7})$$

Où A_0 désigne l'absorbance initiale de la solution, A_t représente l'absorbance mesurée de la solution après un temps d'irradiation solaire t , et k_i correspond à la constante cinétique (en min^{-1}). Les ordres cinétiques de dégradation, avec $i = 1$ pour le pseudo-premier ordre et $i = 2$ pour le pseudo-second ordre, sont déterminés à partir de la pente des droites obtenues par ajustement linéaire. La dégradation photocatalytique de la Rhodamine B (Rh-b) et du Cristal Violet (CV) suit des cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-second ordre en utilisant les nanoparticules de ZnO pures (ZnO NPs) et le nanocomposite ZnO||CuO (ZnO||CuO NC), comme illustré dans la Figure IV.13.

Les constantes de vitesse de réaction k_i et les coefficients de régression linéaire associés R_i^2 ont été calculés et sont présentés dans le Tableau IV.2.

Table IV.2 : Facteurs du processus photocatalytique pour ZnO NPs et ZnO||CuO NC.

Nanocatalyseur	ZnO CuO NC	ZnO CuO NC	ZnO NPs	ZnO NPs
Colorant	Rh-b	CV	Rh-b	CV
$k_1(\text{min}^{-1})$	0.002	0.442	0.003	0.009
$k_2(\text{min}^{-1})$	0.001	1.363	0.010	0.102
R_1^2	0.93	0.92	0.97	0.97
R_2^2	0.99	0.95	0.92	0.94
Efficacité (%)	95.58	99.35	74.66	97.39

Il convient de souligner que l'ajustement cinétique de pseudo-premier ordre est préférable pour la dégradation de Rh-b et CV en présence du catalyseur ZnO NPs, tandis que le pseudo-second ordre offre un meilleur ajustement pour le nanocomposite ZnO||CuO NC, comme en témoignent les valeurs des coefficients de corrélation R_i^2 .

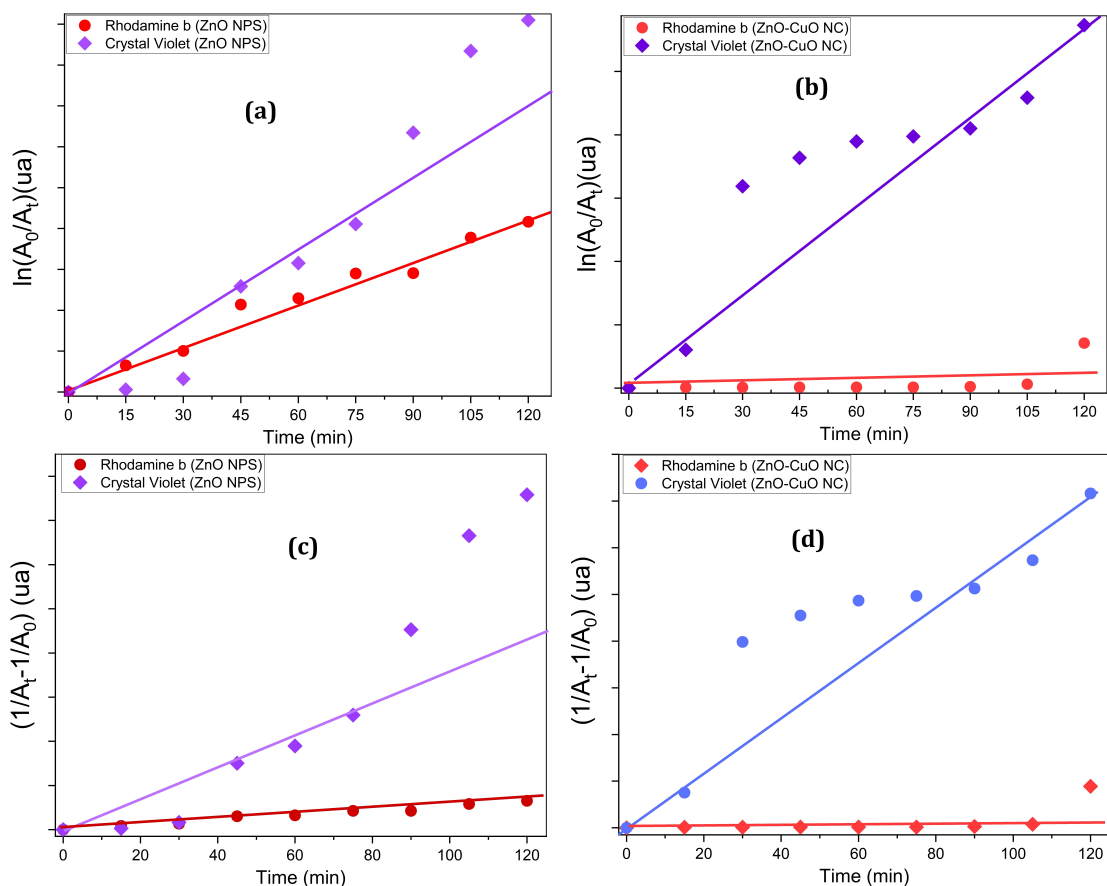


Figure IV.13 : Cinétique de pseudo-premier ordre (a, b) et de pseudo-second ordre (c, d) pour la dégradation de Rh-b et CV à l'aide de ZnO NPs et ZnO||CuO NC.

IV.3.5 Mécanisme de photodégradation des colorants Rh-b et CV

Dans la présente étude, la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire directe a montré des résultats supérieurs pour l'élimination des colorants Rh-b et CV avec le catalyseur ZnO||CuO NC, comparativement aux ZnO NPs. Le mécanisme proposé repose sur la dégradation photocatalytique via une hétérojonction PN, obtenue par la combinaison des semiconducteurs CuO (de type p) et ZnO (de type n) pour former les nanocatalyseurs ZnO||CuO NC.

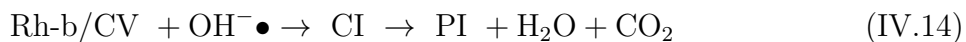
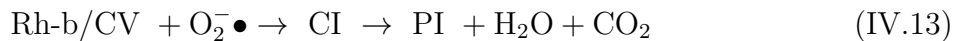
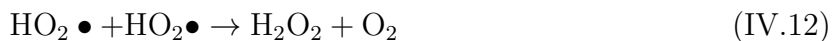
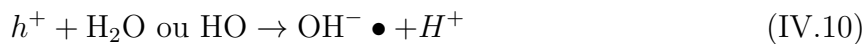
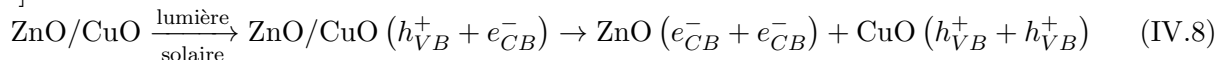
Ce processus favorise la photogénération du couple électron-trou (e^-/h^+) lors de l'exposition à la lumière sur la surface du nanocatalyseur, entraînant des réactions chimiques qui génèrent des radicaux libres hautement réactifs, tels que $O_2^- \bullet$, $OH \bullet$, et $HO_2 \bullet$, dans le cadre d'un processus d'oxydoréduction. Ces radicaux sont capables de dégrader les molécules de colorant en composés non toxiques [222].

Le mécanisme proposé, illustré dans la Figure IV.14, suit le processus classique de transfert

de charge de type II : la photogénération des e^-/h^+ résulte de l'excitation des électrons dans les surfaces de CuO et ZnO par les photons solaires. Les électrons (e^-) présents dans la bande de valence (VB) sont excités et transférés dans la bande de conduction (CB), laissant un trou (h^+) dans la VB des deux matériaux, ZnO et CuO. Ces électrons (e^-) peuvent se déplacer de la CB de CuO vers celle de ZnO, tandis que les trous (h^+) migrent de la VB de ZnO vers celle de CuO, en raison de leur contact physique immédiat et de la différence de niveaux de Fermi. En conséquence, une accumulation d'électrons (e^-) se forme dans la CB de ZnO, et des trous (h^+) s'accumulent dans la VB de CuO, comme le montre l'Équation (IV.8) [226].

Dans ce système, CuO agit en tant qu'agent oxydant, tandis que ZnO joue le rôle d'agent réducteur [227]. Les trous (h^+) présents dans la VB de ZnO réagissent avec H_2O et OH (radical hydroxyde) pour générer des radicaux hydroxyles ($HO\bullet$), tandis que les électrons (e^-) de la CB de CuO interagissent avec O_2 pour former le radical anion superoxyde ($O_2^-\bullet$), qui peut réagir avec les trous (h^+) pour produire des radicaux $HO_2\bullet$, comme décrit dans les équations (IV.9, IV.10 et IV.11) [228].

Les équations (IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17) décrivent la transformation du colorant en un composé intermédiaire (CI), qui est ensuite dégradé en un produit inoffensif (PI) combiné avec CO_2 et H_2O , après interaction avec les radicaux libres $O_2^-\bullet$, $OH\bullet$, et $HO_2\bullet$ [229].



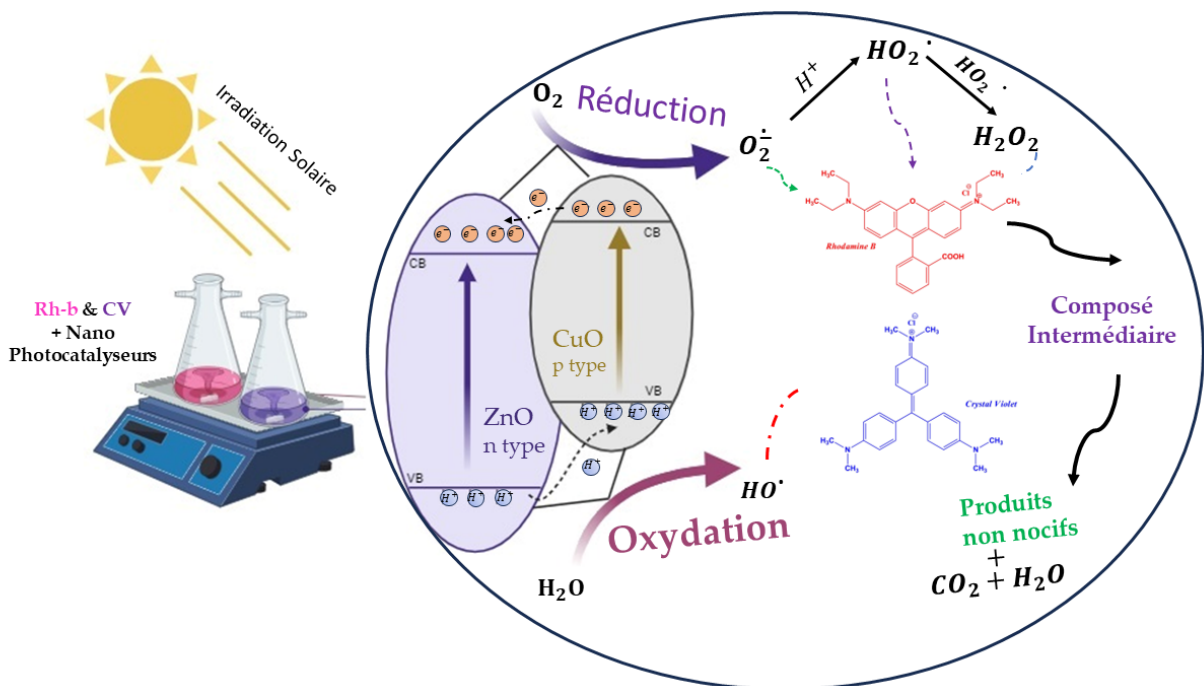
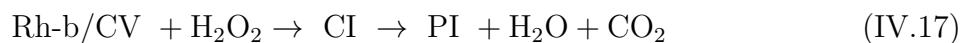
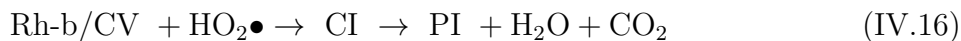
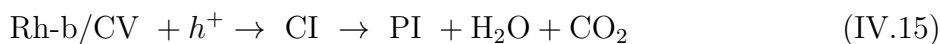


Figure IV.14 : Description schématique d'un mécanisme potentiel de photodégradation des colorants Rh-b et CV en présence de lumière solaire directe avec le catalyseur ZnO||CuO NC.

IV.4 Conclusion

Cette étude met en évidence les propriétés photocatalytiques exceptionnelles des nanoparticules de ZnO CuO NC et des nanoparticules de ZnO pour éliminer efficacement les colorants Rh-b et CV des eaux usées en conditions naturelles. Les nanoparticules de ZnO et les nanoparticules de ZnO||CuO NC ont été synthétisées par une méthode de chimie verte respectueuse de l'environnement, utilisant un extrait de tige de *Retama monosperma L.* (Boiss) comme agent réducteur et stabilisant. Les nanoparticules ont été caractérisées en profondeur par DRX, FTIR, RAMAN, UVDRS et FESEM-EDS, confirmant la synthèse réussie des nanoparticules de ZnO||CuO NC et des nanoparticules de ZnO. L'incorporation de CuO

dans le ZnO a considérablement amélioré l'activité photocatalytique. Exposé au rayonnement solaire direct et en conditions naturelles, le catalyseur ZnO CuO NC a atteint une efficacité d'élimination des colorants remarquable, avec une dégradation de 95,58 % du Rh-b et de 99,35 % du CV, surpassant ainsi les performances des nanoparticules de ZnO pures. La dégradation a suivi un modèle cinétique mixte combinant des cinétiques de pseudo-premier et de second ordre, reflétant l'efficacité et la complexité du procédé photocatalytique. Ces résultats démontrent le potentiel du ZnO||CuO NC comme photocatalyseur hautement efficace et durable pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants. Cette recherche offre des perspectives précieuses pour relever le défi environnemental de la pollution par les colorants, et les efforts futurs visent à optimiser et à déployer le procédé à plus grande échelle pour des applications plus larges.

Conclusion Générale

Ce travail de recherche met en lumière les remarquables propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnO et des nanocomposites ZnO||CuO, synthétisés par voie biologique à l'aide d'extraits de peau d'oignon vert et de tiges de *Retama monosperma L. (Boiss)*, respectivement. Ces matériaux présentent un potentiel prometteur pour résoudre les problématiques de biocompatibilité. Ainsi, les extraits végétaux agissent comme source d'agents stabilisants, favorisant ainsi leur application comme catalyseurs pour l'élimination efficace des colorants MB, CV et Rh-b et de l'antibiotique (ampicilline) des eaux usées simulées sous irradiation solaire, visible et UV.

Les nanoparticules de ZnO obtenues à partir d'extraits de Ciboule ont été soumises à une caractérisation approfondie en utilisant des techniques telles que la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie FTIR, la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie électronique à transmission MET, la diffraction des rayons X DRX et la diffusion de la lumière dynamique DDL, afin de confirmer le processus de synthèse verte. L'analyse de la dégradation de l'antibiotique ampicilline et du colorant bleu de méthylène a été réalisée en exposant les échantillons à la lumière visible et aux UV pendant une heure. Les résultats de remédiation ont démontré une efficacité significative dans la décontamination simultanée de l'ampicilline et du bleu de méthylène sous irradiation UV. Par conséquent, l'utilisation d'oignon vert pour la synthèse écologique de nanoparticules de ZnONPs s'avère prometteuse pour des applications dans la décontamination efficace des eaux usées contenant des contaminants tels que l'ampicilline et le bleu de méthylène, sous irradiation visible et UV.

Sur le plan économique, une seconde étude a mis en évidence les remarquables propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnO NPs et des nanocomposites ZnO||CuO NC dans l'élimination efficace des colorants Rhodamine B (Rh-b) et Cristal Violet (CV) des eaux usées sous irradiation solaire en conditions environnementales. Les nanoparticules de ZnO et les nanocomposites ZnO||CuO ont été synthétisés par une méthode respectueuse de l'environ-

nement établie sur la chimie verte. Ces matériaux ont été largement caractérisés à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X DRX, la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-DRS) et la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (MEB-EDS), confirmant la réussite de la synthèse des nanocomposites ZnO||CuO et des nanoparticules de ZnO. L'ajout de CuO au ZnO a entraîné une amélioration significative de l'activité photocatalytique. Après une exposition de deux heures à un rayonnement solaire direct dans des conditions naturelles, le catalyseur ZnO||CuO a démontré une efficacité de dégradation des colorants remarquable, surpassant celle des nanoparticules de ZnO pur. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des nanoparticules de ZnO et des nanocomposites ZnO||CuO comme photocatalyseurs hautement performants et résistants pour la dépollution des eaux usées contaminées par des colorants.

Cette étude ouvre des perspectives significatives pour aborder les problématiques environnementales liées à la pollution par les colorants, tout en soulignant la nécessité d'optimiser et de généraliser ces procédés pour des applications à plus grande échelle. Nous devons développer des méthodes alternatives et moins dommageables pour traiter les eaux usées, afin de garantir la préservation des écosystèmes tout en favorisant l'innovation technologique. Par conséquent, malgré les avantages significatifs des nanoparticules de ZnO, il est essentiel d'harmoniser leur efficacité avec des méthodes respectueuses de l'environnement afin de réduire leur impact écologique.

Bibliographie

- [1] Veer Singh, Priyanka Yadav, and Vishal Mishra. Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials. *Green synthesis of nanomaterials for bioenergy applications*, pages 83–97, 2020.
- [2] Deep Pooja and Hitesh Kulhari. *Nanotechnology Based Delivery of Phytoconstituents and Cosmeceuticals*. Springer Nature, 2024.
- [3] Md Syduzzaman, Abir Hassan, Habibur Rahman Anik, Mahin Akter, and Md Rashedul Islam. Nanotechnology for high-performance textiles : a promising frontier for innovation. *ChemNanoMat*, 9(9) :e202300205, 2023.
- [4] Rim Ghomri. *Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé*. PhD thesis, Univ. Badji Mokhtar Annaba, 2017.
- [5] Dimitri Hapiuk. *ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2013.
- [6] Zhanhong Ma, Fengzhang Ren, Xiaoli Ming, Yongqiang Long, and Alex A Volinsky. Cu-doped zno electronic structure and optical properties studied by first-principles calculations and experiments. *Materials*, 12(1) :196, 2019.
- [7] Bruno K Meyer, H Alves, 1, DM Hofmann, W Kriegseis, D Forster, F Bertram, J Christen, A Hoffmann, M Straßburg, M Dworzak, et al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in zno. *physica status solidi (b)*, 241(2) :231–260, 2004.
- [8] Anh Thi Le, Swee-Yong Pung, Srimala Sreekantan, Atsunori Matsuda, et al. Mechanisms of removal of heavy metal ions by zno particles. *Heliyon*, 5(4), 2019.
- [9] Shreya Modi, Virendra Kumar Yadav, Amel Gacem, Ismat H Ali, Dhruv Dave, Samreen Heena Khan, Krishna Kumar Yadav, Sami-ullah Rather, Yongtae Ahn,

- Cao Truong Son, et al. Recent and emerging trends in remediation of methylene blue dye from wastewater by using zinc oxide nanoparticles. *Water*, 14(11) :1749, 2022.
- [10] Gagandeep Singh, Eadaoin M Joyce, James Beddow, and Timothy J Mason. Evaluation of antibacterial activity of zno nanoparticles coated sonochemically onto textile fabrics. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*, 2(1) :106–120, 2012.
- [11] Hidayat Mohd Yusof, Rosfarizan Mohamad, Uswatun Hasanah Zaidan, and Nor’Aini Abdul Rahman. Microbial synthesis of zinc oxide nanoparticles and their potential application as an antimicrobial agent and a feed supplement in animal industry : a review. *Journal of animal science and biotechnology*, 10 :1–22, 2019.
- [12] TNVKV Prasad, P Sudhakar, Y Sreenivasulu, P Latha, V Munaswamy, K Raja Reddy, TS Sreeprasad, PR Sajanlal, and T Pradeep. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. *Journal of plant nutrition*, 35(6) :905–927, 2012.
- [13] Amit Kumar, Pankaj Sharma, Gaurav Sharma, Pooja Dhiman, Genevieve Tessema Mola, Mohamed Farghali, Ahmed K Rashwan, Mahmoud Nasr, Ahmed I Osman, and Tong-tong Wang. Simultaneous hydrogen production and photocatalytic pollutant removal : a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(5) :2405–2424, 2024.
- [14] Hasan H Bahjat, Raid A Ismail, Ghassan M Sulaiman, Hamdoon A Mohammed, Mohsen Al-Omar, Salman AA Mohammed, and Riaz A Khan. [retracted] preparation of iron oxide and titania-based composite, core-shell populated, nanoparticulates material by two-step laser ablation in aqueous media as antimicrobial and anticancer agents. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022(1) :1854473, 2022.
- [15] Yoon Sik Park, Satoshi Kodama, and Hidetoshi Sekiguchi. Preparation of metal nitride particles using arc discharge in liquid nitrogen. *Nanomaterials*, 11(9) :2214, 2021.
- [16] Mritunjaya Parashar, Vivek Kumar Shukla, and Ranbir Singh. Metal oxides nanoparticles via sol–gel method : a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 31(5) :3729–3749, 2020.
- [17] Ying Wei, Xiaodong Wang, Guiyun Yi, Lixing Zhou, Jianliang Cao, Guang Sun, Zehua Chen, Hari Bala, and Zhanying Zhang. Hydrothermal synthesis of ag modified zno nanorods and their enhanced ethanol-sensing properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75 :327–333, 2018.

- [18] Dorcas Mutukwa, Raymond Taziwa, and Lindiwe Eudora Khotseng. A review of the green synthesis of zno nanoparticles utilising southern african indigenous medicinal plants. *Nanomaterials*, 12(19) :3456, 2022.
- [19] Soumeia Zeghoud, Hadia Hemmami, Bachir Ben Seghir, Ilham Ben Amor, Imane Kouadri, Abdelkrim Rebiai, Mohammad Messaoudi, Shakeel Ahmed, Pawel Pohl, and Jesus Simal-Gandara. A review on biogenic green synthesis of zno nanoparticles by plant biomass and their applications. *Materials Today Communications*, 33 :104747, 2022.
- [20] Daniele Del Buono, Alessandro Di Michele, Ferdinando Costantino, Marco Trevisan, and Luigi Lucini. Biogenic zno nanoparticles synthesized using a novel plant extract : Application to enhance physiological and biochemical traits in maize. *Nanomaterials*, 11(5) :1270, 2021.
- [21] A Zarrouk and F Bentiss. Evaluation of alkaloids extract of *retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, ac impedance and surface studies. *J. Mater. Environ. Sci*, 9 :358–369, 2017.
- [22] Abdellah Moustaghfir. *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2004.
- [23] Mohsen Ahmadipour, Mohamad Johari Abu, Mohd Fariz Ab Rahman, Mohd Fadzil Ain, and Zainal Arifin Ahmad. Assessment of crystallite size and strain of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prepared via conventional solid-state reaction. *Micro & Nano Letters*, 11(3) :147–150, 2016.
- [24] Aya Latif. *Elaboration of pure and doped ZnO powders with the sol gel method*. PhD thesis, Université Mohamed Khider (Biskra-Algérie), 2024.
- [25] F Khouan and Z Lebdiri. Caractérisation et utilisation de poussières de four de ciment ckd dans la stabilisation. *Solidification des déchets de l'unité BCR Bordj Ménaïel Boumerdès, Master de Master II en Mines et géologie, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, Mines et géologie*, 2016.
- [26] Emile Haye. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. 2016.

- [27] Ram Chandra Choudhary, Sarita Kumari, RV Kumaraswamy, Ajay Pal, Ramesh Raliya, Pratim Biswas, and Vinod Saharan. Characterization methods for chitosan-based nanomaterials. *Plant Nanobionics : Volume 1, Advances in the Understanding of Nanomaterials Research and Applications*, pages 103–116, 2019.
- [28] Sara Mosca, Claudia Conti, Nick Stone, and Pavel Matousek. Spatially offset raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1) :21, 2021.
- [29] Quang Nguyen. *Mise au point d'un spectromètre à l'échelle nanoscopique et son application*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2008.
- [30] Meriem Kasbaji, Islam Ibrahim, Mehdi Mennani, Mohamed Mokhtar Mohamed, Tarek M Salama, Ihab A Moneam, Mohamed Mbarki, Amine Moubarik, Mustapha Oubenali, et al. Future trends in dye removal by metal oxides and their nano/composites : A comprehensive review. *Inorganic Chemistry Communications*, 158 :111546, 2023.
- [31] Nathan Martin. *Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau et à la microfluidique*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2020.
- [32] S Babel and TA Kurniawan. Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater : an overview. *Proceedings of the Southeast Asian Water Environment*, 1, 2005.
- [33] Noor Akbar, Zara Aslam, Ruqaiyyah Siddiqui, Muhammad Raza Shah, and Naveed Ahmed Khan. Zinc oxide nanoparticles conjugated with clinically-approved medicines as potential antibacterial molecules. *Amb Express*, 11 :1–16, 2021.
- [34] Sirajul Haq, Sabeena Shoukat, Wajid Rehman, Muhammad Waseem, and Amreen Shah. Green fabrication and physicochemical investigations of zinc-cobalt oxide nanocomposite for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 318 :114260, 2020.
- [35] Hussin Ramadan Dihom, Muhanna M Al-Shaibani, Radin Maya Saphira Radin Mohamed, Adel Ali Al-Gheethi, Ajit Sharma, and Mohd Hairul Bin Khamidun. Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract : A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, 47 :102705, 2022.

- [36] Syed Ghazanfar Ali, Hilal Ahmad, Haris M Khan, and Mohammad Azam Ansari. Materials types and classifications—materials classification is based on the sizes, shapes, and structural differences. In *Materials for Medical Applications*. CRC Press, 2024.
- [37] Jaison Jeevanandam, Ahmed Barhoum, Yen S Chan, Alain Dufresne, and Michael K Danquah. Review on nanoparticles and nanostructured materials : history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1) :1050–1074, 2018.
- [38] M Rizwan, Aleena Shoukat, Asma Ayub, Bakhtawar Razzaq, and Muhammad Bilal Tahir. Types and classification of nanomaterials. In *Nanomaterials : synthesis, characterization, hazards and safety*, pages 31–54. Elsevier, 2021.
- [39] Bawoke Mekuye and Birhanu Abera. Nanomaterials : An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano select*, 4(8) :486–501, 2023.
- [40] Mingxian Liu, Fangle Zhao, Dazhang Zhu, Hui Duan, Yaokang Lv, Liangchun Li, and Lihua Gan. Ultramicroporous carbon nanoparticles derived from metal–organic framework nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 211 :234–241, 2018.
- [41] Ahmed Barhoum, María Luisa García-Betancourt, Jaison Jeevanandam, Eman A Hussein, Sara A Mekkawy, Menna Mostafa, Mohamed M Omran, Mohga S. Abdalla, and Mikhael Bechelany. Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials : history, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations. *Nanomaterials*, 12(2) :177, 2022.
- [42] Narendra Kumar and Sunita Kumbhat. *Essentials in nanoscience and nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2016.
- [43] Tawfik A Saleh. Nanomaterials : Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20 :101067, 2020.
- [44] Ivan Pacheco and Cristina Buzea. Nanomaterials and nanocomposites : Classification and toxicity. *Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications*, pages 1–38, 2020.
- [45] J Miao and B Liu. Ii–vi semiconductor nanowires : Zno. In *Semiconductor Nanowires*, pages 3–28. Elsevier, 2015.
- [46] JE Jaffe, Ravindra Pandey, and AB Kunz. Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors zno and cdo. *Physical Review B*, 43(17) :14030, 1991.

- [47] Ireneusz Stefaniuk, Bogumił Cieniek, Iwona Rogalska, Ihor S Virt, and Agnieszka Kościak. Magnetic properties of zno : Co layers obtained by pulsed laser deposition method. *Materials Science-Poland*, 36(3) :439–444, 2018.
- [48] Amor Toumiat. *Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO*. PhD thesis, Université de Constantine, 2009.
- [49] Thomas Cossuet. *Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l’opto-électronique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [50] Pascal Marotel. *Spectroscopie optique de l’oxyde de zinc*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [51] Ümit Özgür, Ya I Alivov, Chunli Liu, Ali Teke, Michael A Reshchikov, S Doğan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, Morkoç, and H. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 2005.
- [52] H Karzel, W Potzel, M Köfferlein, W Schiessl, M Steiner, U Hiller, GM Kalvius, DW Mitchell, TP Das, P Blaha, et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in zno and znse at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17) :11425, 1996.
- [53] Erich H Kisi and Margaret M Elcombe. u parameters for the wurtzite structure of zns and zno using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, 45(12) :1867–1870, 1989.
- [54] M Catti, Y Noel, and Roberto Dovesi. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende zno and zns by first-principles calculations. *Journal of physics and Chemistry of Solids*, 64(11) :2183–2190, 2003.
- [55] RD T Shannon and C Tfc Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5) :925–946, 1969.
- [56] Robin Thierry. *Croissance de nanofils de ZnO et d’hétérostructures coeur-coquilles ZnO/ZnMgO par MOVPE*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [57] Alioune Aidara Diouf. *Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l’aide du modèle d’Ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques*. PhD thesis, Cheikh Anta Diop University, 2017.

- [58] Emir Zehani. *Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc*. PhD thesis, Versailles-St Quentin en Yvelines, 2015.
- [59] Roy Al Asmar, Gérald Ferblantier, Fredrick Mailly, Pascale Gall-Borrut, and Alain Foucaran. Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated zno thin films. *Thin Solid Films*, 473(1) :49–53, 2005.
- [60] Liu Yang. *Caractérisation de couches minces de zno élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012.
- [61] Meriem TOUATI TLIBA. *Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé : élaboration et application*. PhD thesis, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [62] Mutaz Salih, Abueliz Modwi, Fatima Adam, Nuha Elamin, Mahamadou Seydou, and Seyfeddine Rahali. Adsorption behavior of barium ions onto zno surfaces : Experiments associated with dft calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1223 :128991, 2021.
- [63] Sandhya Babel and Tonni Agustiono Kurniawan. Cr (vi) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54(7) :951–967, 2004.
- [64] Elijah Yanda Shaba, John Olusanya Jacob, Jimoh Oladejo Tijani, and Mohammed Abubakar Tanko Suleiman. A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11 :1–41, 2021.
- [65] Kovo G Akpomie, Jeanet Conradie, Kayode A Adegoke, Kabir O Oyedotun, Joshua O Ighalo, James F Amaku, Chijioke Olisah, Adedapo O Adeola, and Kingsley O Iwuozor. Adsorption mechanism and modeling of radionuclides and heavy metals onto zno nanoparticles : a review. *Applied Water Science*, 13(1) :20, 2023.
- [66] Bandar A Al-Mur. Green zinc oxide (zno) nanoparticle synthesis using mangrove leaf extract from avicenna marina : Properties and application for the removal of toxic metal ions (cd²⁺ and pb²⁺). *Water*, 15(3) :455, 2023.
- [67] Soufiane Soltani, Amel Gacem, Nisha Choudhary, Virendra Kumar Yadav, Huda Alsaedi, Shreya Modi, Aradhana Patel, Samreen Heena Khan, Marina MS Cabral-Pinto, Krishna Kumar Yadav, et al. Scallion peel mediated synthesis of zinc oxide nanopar-

- ticles and their applications as nano fertilizer and photocatalyst for removal of organic pollutants from wastewater. *Water*, 15(9) :1672, 2023.
- [68] Evangeline Njanja, Serge Foukmeniok Mbokou, Maxime Pontie, Mouna Nacef, and Ignas Kenfack Tonle. Comparative assessment of methylene blue biosorption using coffee husks and corn cobs : Towards the elaboration of a lignocellulosic-based amperometric sensor. *SN Applied Sciences*, 1 :1–14, 2019.
- [69] Shengfang Li. Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose. *Bioresource technology*, 101(7) :2197–2202, 2010.
- [70] N Daneshvar, AR Khataee, MH Rasoulifard, and M Pourhassan. Biodegradation of dye solution containing malachite green : Optimization of effective parameters using taguchi method. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2) :214–219, 2007.
- [71] Asma Saeed, Mehwish Sharif, and Muhammad Iqbal. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent : kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3) :564–572, 2010.
- [72] Elsa Ortega. *The Characterization of Xanthene Dyes on a Glass Substrate from Different Coating Techniques*. University of Rhode Island, 2019.
- [73] Nidhi Sahni and U Gupta. Bio-degradation of synthetic textile dyes by thermophilic lignolytic fungal isolates. *J Adv Lab Res Biol*, 5(4) :137–139, 2014.
- [74] Qizhang Wu, Xia Zhang, Jiaxin Du, and Changqin Hu. Discussion on the dimerization reaction of penicillin antibiotics. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 12(3) :481–488, 2022.
- [75] S Mustapha, MM Ndamitso, AS Abdulkareem, JO Tijani, DT Shuaib, AO Ajala, and AK Mohammed. Application of tio 2 and zno nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment : a review. *Applied Water Science*, 10 :1–36, 2020.
- [76] FH Abdullah, NHH Abu Bakar, and M Abu Bakar. Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. *Journal of hazardous materials*, 424 :127416, 2022.

- [77] EFC Chaúque, JN Zvimba, JC Ngila, and N Musee. Stability studies of commercial zno engineered nanoparticles in domestic wastewater. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 67 :140–144, 2014.
- [78] Md Abdus Salam, Md Yusuf Al-Amin, Moushumi Tabassoom Salam, Jogendra Singh Pawar, Naseem Akhter, Ali A Rabaan, and Mohammed AA Alqumber. Antimicrobial resistance : a growing serious threat for global public health. In *Healthcare*, volume 11, page 1946. MDPI, 2023.
- [79] Mounyr Balouiri, Moulay Sadiki, and Saad Koraichi Ibnsouda. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity : A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, 6(2) :71–79, 2016.
- [80] Sergei V Gudkov, Ruslan M Sarimov, Maxim Evgen'evich Astashev, Roman Yurevich Pishchalnikov, Denis V Yanykin, Aleksandr Vladimirovich Simakin, Aleksei Vladimirovich Shkirin, Dmitrii A Serov, Evgenii Mikhailovich Konchekov, GNG Ogly, et al. Modern physical methods and technologies in agriculture. *Phys. Uspekhi*, 67 :194–210, 2024.
- [81] Yunhong Jiang, Lingling Zhang, Dongsheng Wen, and Yulong Ding. Role of physical and chemical interactions in the antibacterial behavior of zno nanoparticles against e. coli. *Materials Science and Engineering : C*, 69 :1361–1366, 2016.
- [82] Sadia Akbar, Isfahan Tauseef, Fazli Subhan, Nighat Sultana, Ibrar Khan, Umair Ahmed, and Kashif Syed Haleem. An overview of the plant-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their antimicrobial potential. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50(4) :257–271, 2020.
- [83] Xiangkai Xiao, Guoliang Hu, Yachao Liang, Panpan Yan, and Aiyun Jiang. A review on the properties of zinc oxide nanoparticles in various industries and biomedical fields : Enhancing chemical and physical characteristics. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 43(1) :46–65, 2024.
- [84] Ravi Chauhan, Amit Kumar, Ramna Tripathi, and Akhilesh Kumar. Advancing of zinc oxide nanoparticles for cosmetic applications. In *Handbook of consumer Nanoproducts*, pages 1–16. Springer, 2022.

- [85] Mariya V Khodakovskaya, Kanishka De Silva, Alexandru S Biris, Enkeleda Dervishi, and Hector Villagarcia. Carbon nanotubes induce growth enhancement of tobacco cells. *ACS nano*, 6(3) :2128–2135, 2012.
- [86] Ajey Singh, N áB Singh, Shadma Afzal, Tanu Singh, and Imtiyaz Hussain. Zinc oxide nanoparticles : a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants. *Journal of materials science*, 53(1) :185–201, 2018.
- [87] Muhammad Mohsin, Tehmeena Ishaq, Ijaz Ahmad Bhatti, Asim Jilani, Ammar A Melaibari, and Nidal H Abu-Hamdeh. Semiconductor nanomaterial photocatalysts for water-splitting hydrogen production : the holy grail of converting solar energy to fuel. *Nanomaterials*, 13(3) :546, 2023.
- [88] Pooja Dhiman, Garima Rana, Amit Kumar, Gaurav Sharma, Dai-Viet N Vo, and Mu Naushad. Zno-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution : a review. *Environmental Chemistry Letters*, pages 1–35, 2022.
- [89] Wei Bai, Zhiyong Zhang, Wenjing Tian, Xiao He, Yuhui Ma, Yuliang Zhao, and Zhifang Chai. Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo : a physicochemical study of toxicity mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*, 12 :1645–1654, 2010.
- [90] Muthuraman Pandurangan and Doo Hwan Kim. In vitro toxicity of zinc oxide nanoparticles : a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 17 :1–8, 2015.
- [91] Mei Li, Lizhong Zhu, and Daohui Lin. Toxicity of zno nanoparticles to escherichia coli : mechanism and the influence of medium components. *Environmental science & technology*, 45(5) :1977–1983, 2011.
- [92] Rob J Vandebriel and Wim H De Jong. A review of mammalian toxicity of zno nanoparticles. *Nanotechnology, science and applications*, pages 61–71, 2012.
- [93] Ajay Kumar Mishra, Rajeswari Das, Sanket Sahoo, and Bisworanjita Biswal. Global regulations and legislations on nanoparticles usage and application in diverse horizons. In *Comprehensive analytical chemistry*, volume 99, pages 261–290. Elsevier, 2022.
- [94] Zijie Yan and Douglas B Chrisey. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanoparticle generation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 13(3) :204–223, 2012.

- [95] Jacek Wojnarowicz, Tadeusz Chudoba, and Witold Lojkowski. A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials : Reactants, process parameters and morphologies. *Nanomaterials*, 10(6) :1086, 2020.
- [96] Sefiu Adekunle Bello, Johnson Olumuyiwa Agunsoye, and Suleiman Bolaji Hassan. Synthesis of coconut shell nanoparticles via a top down approach : Assessment of milling duration on the particle sizes and morphologies of coconut shell nanoparticles. *Materials Letters*, 159 :514–519, 2015.
- [97] Gil Otis, Michal Ejgenberg, and Yitzhak Mastai. Solvent-free mechanochemical synthesis of zno nanoparticles by high-energy ball milling of ε -zn (oh) 2 crystals. *Nanomaterials*, 11(1) :238, 2021.
- [98] Numan Salah, Sami S Habib, Zishan H Khan, Adnan Memic, Ameer Azam, Esam Alarfaj, Nabeel Zahed, and Salim Al-Hamedi. High-energy ball milling technique for zno nanoparticles as antibacterial material. *International journal of nanomedicine*, pages 863–869, 2011.
- [99] Zhiwen Jiang, Liwei Li, Hao Huang, Wenbin He, and Wuyi Ming. Progress in laser ablation and biological synthesis processes : “top-down” and “bottom-up” approaches for the green synthesis of au/ag nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(23) :14658, 2022.
- [100] Ahmed O El-Gendy, Khalid T Nawaf, Esraa Ahmed, Ahmed Samir, Michael R Hamblin, Mansour Hassan, and Tarek Mohamed. Preparation of zinc oxide nanoparticles using laser-ablation technique : Retinal epithelial cell (arpe-19) biocompatibility and antimicrobial activity when activated with femtosecond laser. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, 234 :112540, 2022.
- [101] Lorenzo Hernandez-Tabares, Juan G Darias-Gonzalez, Frank J Chao-Mujica, Luis M Ledo-Pereda, Manuel Antuch, Ernesto Carrillo-Barroso, J Enrique Chong-Quero, Edilso Reguera, and Luis F Desdin-Garcia. Stabilization methods in the submerged arc discharge synthesis of carbon nanostructures. *Journal of Nanomaterials*, 2021(1) :6550809, 2021.
- [102] Md Maruful Islam, Toshiyuki Yoshida, and Yasuhisa Fujita. Effects of ambience on thermal-diffusion type ga-doping process for zno nanoparticles. *Coatings*, 12(1) :57, 2022.

- [103] Ali Akbar Ashkarran, Azam Iraji Zad, Seyed Mohammad Mahdavi, and Mohammad Mahdi Ahadian. Photocatalytic activity of zno nanoparticles prepared via submerged arc discharge method. *Applied Physics A*, 100 :1097–1102, 2010.
- [104] Seung Chul Lyu, Ye Zhang, Cheol Jin Lee, Hyun Ruh, and Hwack Joo Lee. Low-temperature growth of zno nanowire array by a simple physical vapor-deposition method. *Chemistry of materials*, 15(17) :3294–3299, 2003.
- [105] Onur Tigli and Jason Juhala. Zno nanowire growth by physical vapor deposition. In *2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology*, pages 608–611. IEEE, 2011.
- [106] B Senthil Rathi, P Senthil Kumar, and Dai-Viet N Vo. Critical review on hazardous pollutants in water environment : Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 797 :149134, 2021.
- [107] Zhihua Zhang, Meihua Lu, Hairuo Xu, and Wee-Shong Chin. Shape-controlled synthesis of zinc oxide : a simple method for the preparation of metal oxide nanocrystals in non-aqueous medium. *Chemistry—A European Journal*, 13(2) :632–638, 2007.
- [108] Kadda Hachem, Mohammad Javed Ansari, Raed Obaid Saleh, Hamzah H Kzar, Moaed E Al-Gazally, Usama S Altimari, Shaymaa Abed Hussein, Halah T Mohammed, Ali Thaeer Hammid, and Ehsan Kianfar. Methods of chemical synthesis in the synthesis of nanomaterial and nanoparticles by the chemical deposition method : a review. *BioNanoScience*, 12(3) :1032–1057, 2022.
- [109] Cheng Chen, Xi Wang, Yan Wang, Dandan Yang, Fangyi Yao, Wenxiong Zhang, Bo Wang, Gallhenage Asha Sewvandi, Desuo Yang, and Dengwei Hu. Additive manufacturing of piezoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 30(52) :2005141, 2020.
- [110] Sara Abbad. *Etude de l'effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de tio2 preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photocatalytiques*. PhD thesis, Université d'Angers ; Universite larbi ben m'hidi d'oum—algerie, 2022.
- [111] George W Scherer. Aging and drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3) :77–92, 1988.

- [112] Markus Niederberger and Nicola Pinna. *Metal oxide nanoparticles in organic solvents : synthesis, formation, assembly and application*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [113] TH Mahato, GK Prasad, Beer Singh, J Acharya, AR Srivastava, and R Vijayaraghavan. Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3) :928–932, 2009.
- [114] Mira Ristić, Svetozar Musić, Mile Ivanda, and Stanko Popović. Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline zno powders. *Journal of alloys and compounds*, 397(1-2) :L1–L4, 2005.
- [115] Song Yue, Zhensheng Yan, Yunfeng Shi, and Guangxu Ran. Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol–gel method. *Materials Letters*, 98 :246–249, 2013.
- [116] Mayekar Jyoti, Dhar Vijay, and Srinivasan Radha. To study the role of temperature and sodium hydroxide concentration in the synthesis of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3(11) :2250–3153, 2013.
- [117] Vaibhav Koutu, Lokesh Shastri, and MM Malik. Effect of naoh concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 34(4) :819–827, 2016.
- [118] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8) :574–578, 2010.
- [119] Rania E Adam, Gallia Pozina, Magnus Willander, and Omer Nur. Synthesis of zno nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of congo red dye at different ph. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 32 :11–18, 2018.
- [120] S Fabbiyola, L John Kennedy, Udaya Aruldoss, M Bououdina, AA Dakhel, and J JudithVijaya. Synthesis of co-doped zno nanoparticles via co-precipitation : Structural, optical and magnetic properties. *Powder Technology*, 286 :757–765, 2015.
- [121] Lei Zhang, Yang Hu, Xue Wang, Ao Zhang, Xianli Gao, Abu El-Gasim A Yagoub, Haile Ma, and Cunshan Zhou. Ultrasound-assisted synthesis of potentially food-grade

- nano-zinc oxide in ionic liquids : A safe, green, efficient approach and its acoustics mechanism. *Foods*, 11(11) :1656, 2022.
- [122] Dong-Dong Zhang, Si Hu, Qiong Wu, Jin-Feng Zhao, Ke-Rui Su, Li-Qin Tan, and Xian-Qing Zhou. Construction of $\text{ZnO}@ \text{MSiO}_2$ antibacterial nanocomposite for inhibition of microorganisms during zea mays storage and improving the germination. *LWT*, 168 :113907, 2022.
- [123] Jacek Wojnarowicz, Tadeusz Chudoba, Stanisław Gierlotka, and Witold Lojkowski. Effect of microwave radiation power on the size of aggregates of ZnO nps prepared using microwave solvothermal synthesis. *Nanomaterials*, 8(5) :343, 2018.
- [124] Sajad Yaseri, Vajihollah Masoomi Verki, and Mahdi Mahdikhani. Utilization of high volume cement kiln dust and rice husk ash in the production of sustainable geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 230 :592–602, 2019.
- [125] Siavash Iravani. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry*, 13(10) :2638–2650, 2011.
- [126] Yuhong Zheng, Li Fu, Fuigui Han, Aiwu Wang, Wen Cai, Jinping Yu, Jun Yang, and Feng Peng. Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Corymbia citriodora* leaf extract and their photocatalytic activity. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(2) :59–63, 2015.
- [127] Mir Sayed Shah Danish, Liezel L Estrella-Pajulas, Ivy Michelle Alemaida, Maria Luisa Grilli, Alexey Mikhaylov, and Tomonobu Senjyu. Green synthesis of silver oxide nanoparticles for photocatalytic environmental remediation and biomedical applications. *Metals*, 12(5) :769, 2022.
- [128] Siavash Iravani and Behzad Zolfaghari. Plant viruses and bacteriophages for eco-friendly synthesis of nanoparticles : Recent trends and important challenges. *Comments on Inorganic Chemistry*, 42(4) :226–248, 2022.
- [129] Andrea Mariela Araya-Sibaja, Krissia Wilhelm-Romero, María Isabel Quirós-Fallas, Luis Felipe Vargas Huertas, José Roberto Vega-Baudrit, and Mirtha Navarro-Hoyos. Bovine serum albumin-based nanoparticles : preparation, characterization, and antioxidant activity enhancement of three main curcuminoids from *Curcuma longa*. *Molecules*, 27(9) :2758, 2022.

- [130] Sanjib K Paul, Himjyoti Dutta, Sudipto Sarkar, Laxmi Narayan Sethi, and Sujit Kumar Ghosh. Nanosized zinc oxide : Super-functionalities, present scenario of application, safety issues, and future prospects in food processing and allied industries. *Food Reviews International*, 35(6) :505–535, 2019.
- [131] Wali Muhammad, Naimat Ullah, Muhammad Haroon, and Bilal Haider Abbasi. Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (zno nps) using papaver somniferum l. *RSC advances*, 9(51) :29541–29548, 2019.
- [132] Xian-Qing Zhou, Zakir Hayat, Dong-Dong Zhang, Meng-Yao Li, Si Hu, Qiong Wu, Yu-Fei Cao, and Ying Yuan. Zinc oxide nanoparticles : synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture. *Processes*, 11(4) :1193, 2023.
- [133] Sharareh Harirchi, Taner Sar, Mohaddaseh Ramezani, Habibu Aliyu, Zahra Etemadifar, Seyed Ali Nojoumi, Fatemeh Yazdian, Mukesh Kumar Awasthi, and Mohammad J Taherzadeh. Bacillales : from taxonomy to biotechnological and industrial perspectives. *Microorganisms*, 10(12) :2355, 2022.
- [134] Rimsha Chaudhary, Khadija Nawaz, Amna Komal Khan, Christophe Hano, Bilal Haider Abbasi, and Sumaira Anjum. An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications. *Biomolecules*, 10(11) :1498, 2020.
- [135] Sheng-Nan Li, Rupeng Wang, and Shih-Hsin Ho. Algae-mediated biosystems for metallic nanoparticle production : From synthetic mechanisms to aquatic environmental applications. *Journal of Hazardous Materials*, 420 :126625, 2021.
- [136] Shakeel Ahmed, Saif Ali Chaudhry, Saiqa Ikram, et al. A review on biogenic synthesis of zno nanoparticles using plant extracts and microbes : a prospect towards green chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, 166 :272–284, 2017.
- [137] Anna Taglienti, Fabrizio Araniti, Amalia Piscopo, and Antonio Tiberini. Characterization of volatile organic compounds in ‘rossa di tropea’ onion by means of headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry (hs/spme gc–ms) and sensory analysis. *Agronomy*, 11(5) :874, 2021.
- [138] U Tiwari and E Cummins. Factors influencing levels of phytochemicals in selected fruit and vegetables during pre-and post-harvest food processing operations. *Food research international*, 50(2) :497–506, 2013.

- [139] Rosa María Pérez-Gregorio, Mercedes Sonia García-Falcón, Jesus Simal-Gandara, Ana Sofia Rodrigues, and Domingos PF Almeida. Identification and quantification of flavonoids in traditional cultivars of red and white onions at harvest. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(6) :592–598, 2010.
- [140] Rune Slimestad, Torgils Fossen, and Ingunn Molund Vågen. Onions : a source of unique dietary flavonoids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(25) :10067–10080, 2007.
- [141] Antonio J León-González, I Navarro, N Acero, Dolores Muñoz Mingarro, and Carmen Martín-Cordero. Genus retama : a review on traditional uses, phytochemistry, and pharmacological activities. *Phytochemistry reviews*, 17 :701–731, 2018.
- [142] Mohammad H Alyami, Amal M Fakhry, Nancy M El Halfawy, Soliman M Toto, Nada K Sedky, Heba A Yassin, Sherif Ashraf Fahmy, and Fatma A Mokhtar. Retama monosperma chemical profile, green synthesis of silver nanoparticles, and antimicrobial potential : a study supported by network pharmacology and molecular docking. *RSC advances*, 13(37) :26213–26228, 2023.
- [143] Meriem Chenouf. Préparation, caractérisation et réactivité des nanoparticules d'or supportées sur argile et sur supports oxydes. 2020.
- [144] M Olga Guerrero-Pérez and Gregory S Patience. Experimental methods in chemical engineering : Fourier transform infrared spectroscopy—ftir. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1) :25–33, 2020.
- [145] Carlos R Baiz, Bartosz Błasiak, Jens Bredenbeck, Minhaeng Cho, Jun-Ho Choi, Steven A Corcelli, Arend G Dijkstra, Chi-Jui Feng, Sean Garrett-Roe, Nien-Hui Ge, et al. Vibrational spectroscopic map, vibrational spectroscopy, and intermolecular interaction. *Chemical reviews*, 120(15) :7152–7218, 2020.
- [146] GUERRAM Abdelmadjid. *Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications*. PhD thesis.
- [147] Henri PAQUETON and Jacky RUSTE. Microscopie électronique à balayage principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (P865v2), 2006.
- [148] Sara MAHBOUB. *Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes*. PhD thesis, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.

- [149] Fatma Ben Baha. *Etude expérimentale et modélisation hydro-thermodynamique de réacteurs poly-phasiques à cavitation pour la synthèse des nanoparticules*. PhD thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2023.
- [150] Marco Revelli Beaumont. *Nanoparticules de supraconducteurs moléculaires de k -(BEDT-TTF) $2Cu$ (NCS) 2 et de TTF [Ni (dmit) 2] 2 : synthèse, propriétés vibrationnelles et état supraconducteur étudiés par spectroscopie Raman*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2020.
- [151] J Barbillat, D Bougeard, G Buntinx, M Delhaye, and F Fillaux. Spectrométrie raman, techniques de l'ingénieur-traité analyse et caractérisation. 1999.
- [152] Jessy Elias. *Mise en évidence et caractérisation des espèces chimiques à l'origine de la nucléation des particules de suie dans les flammes*. PhD thesis, Université de Lille, 2022.
- [153] Maria Cristina Collivignarelli, Alessandro Abbà, Marco Carnevale Miino, and Silvestro Damiani. Treatments for color removal from wastewater : State of the art. *Journal of environmental management*, 236 :727–745, 2019.
- [154] Md Jamal Uddin, Rita E Ampiauw, and Wontae Lee. Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework : A review. *Chemosphere*, 284 :131314, 2021.
- [155] Peck Kah Yeow, Sie Wei Wong, and Tony Hadibarata. Removal of azo and anthraquinone dye by plant biomass as adsorbent—a review. *Biointerface Res Appl Chem*, 11(1) :8218–8232, 2021.
- [156] Guntur Adisurya Ismail and Hiroshi Sakai. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (aops) for textile color removal. *Chemosphere*, 291 :132906, 2022.
- [157] Fan Zhang, Jing Lan, Ye Yang, Tiefeng Wei, Ruiqin Tan, and Weijie Song. Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *Journal of nanoparticle research*, 15 :1–10, 2013.
- [158] Fan Zhang, Xin Chen, Fenghuang Wu, and Yuefei Ji. High adsorption capability and selectivity of zno nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 509 :474–483, 2016.

- [159] Stanisław Ledakowicz and Katarzyna Paździor. Recent achievements in dyes removal focused on advanced oxidation processes integrated with biological methods. *Molecules*, 26(4) :870, 2021.
- [160] Mahsa Pirhashemi, Aziz Habibi-Yangjeh, and Shima Rahim Pouran. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient zno-based visible-light-driven photocatalysts. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 62 :1–25, 2018.
- [161] L Palmisano, El García-López, and G Marci. Inorganic materials acting as heterogeneous photocatalysts and catalysts in the same reactions. *Dalton Transactions*, 45(29) :11596–11605, 2016.
- [162] Mulu Z Tesfay, Amber C Kirk, Elizabeth M Hadac, Guy E Griesmann, Mark J Federspiel, Glen N Barber, Stephen M Henry, Kah-Whye Peng, and Stephen J Russell. Pegylation of vesicular stomatitis virus extends virus persistence in blood circulation of passively immunized mice. *Journal of virology*, 87(7) :3752–3759, 2013.
- [163] Manasa Dogganal Jayappa, Chandrashekar Konambi Ramaiah, Masineni Allapuramaiah Pavan Kumar, Doddavenkatanna Suresh, Ashwini Prabhu, Rekha Punchappady Devasya, and Sana Sheikh. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from the leaf, stem and in vitro grown callus of mussaenda frondosa l. : characterization and their applications. *Applied nanoscience*, 10 :3057–3074, 2020.
- [164] Dennis Nzilu, Edwin Madivoli, David Makhanu, Sammy Wanakai, Gideon Kirui, Vincent Mwangi, and Patrick Kareru. Synthesis and characterization of parthenium hysterophorus-mediated zno nanoparticles for methylene blue dye degradation. *Journal of Chemistry*, 2024(1) :1088430, 2024.
- [165] Roua Ben Dassi, Baha Chamam, Jean Pierre Méricq, Marc Heran, Catherine Faur, Lassaad El Mir, Chedly Tizaoui, and Ismail Trabelsi. Pb doped zno nanoparticles for the sorption of reactive black 5 textile azo dye. *Water Science and Technology*, 82(11) :2576–2591, 2020.
- [166] Jun bo Zhong, Jian zhang Li, Xi yang He, Jun Zeng, Yan Lu, Wei Hu, and Kun Lin. Improved photocatalytic performance of pd-doped zno. *Current Applied Physics*, 12(3) :998–1001, 2012.
- [167] Sonik Bhatia and Neha Verma. Photocatalytic activity of zno nanoparticles with optimization of defects. *Materials Research Bulletin*, 95 :468–476, 2017.

- [168] Saba Abdolalian and Mohsen Taghavijeloudar. Performance evaluation and optimization of zno-pvp nanoparticles for photocatalytic wastewater treatment : Interactions between uv light intensity and nanoparticles dosage. *Journal of Cleaner Production*, 365 :132833, 2022.
- [169] Iraj Kazeminezhad and Azar Sadollahkhani. Influence of ph on the photocatalytic activity of zno nanoparticles. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 27 :4206–4215, 2016.
- [170] Sedigheh Abbasi and Maryam Hasanpour. The effect of ph on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated zno nanoparticles with sno 2 nanoparticles. *Journal of materials science : Materials in electronics*, 28 :1307–1314, 2017.
- [171] M Arellano-Cortaza, E Ramírez-Morales, U Pal, G Pérez-Hernández, and L Rojas-Blanco. ph dependent morphology and texture evolution of zno nanoparticles fabricated by microwave-assisted chemical synthesis and their photocatalytic dye degradation activities. *Ceramics International*, 47(19) :27469–27478, 2021.
- [172] Xinjuan Zhang, Yu Chen, Sheng Zhang, and Caiyu Qiu. High photocatalytic performance of high concentration al-doped zno nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 172 :236–241, 2017.
- [173] Okorn Mekasuwandumrong, Pongsapak Pawinrat, Piyasan Prasertthdam, and Joongjai Panpranot. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of zno nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. *Chemical Engineering Journal*, 164(1) :77–84, 2010.
- [174] Mohamed A Hassaan, Mohamed A El-Nemr, Marwa R Elkatory, Safaa Ragab, Violeta-Carolina Niculescu, and Ahmed El Nemr. Principles of photocatalysts and their different applications : a review. *Topics in Current Chemistry*, 381(6) :31, 2023.
- [175] Renata P Souza, Thábata KFS Freitas, Fernando S Domingues, Osvaldo Pezoti, Elizangela Ambrosio, Ana M Ferrari-Lima, and Juliana C Garcia. Photocatalytic activity of tio₂, zno and nb₂o₅ applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 329 :9–17, 2016.
- [176] Weiwei He, Huimin Jia, Junhui Cai, Xiangna Han, Zhi Zheng, Wayne G Wamer, and Jun-Jie Yin. Production of reactive oxygen species and electrons from photoexcited zno

- and zns nanoparticles : a comparative study for unraveling their distinct photocatalytic activities. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6) :3187–3195, 2016.
- [177] Dasari Ayodhya, M Venkatesham, A Santoshi Kumari, G Bhagavanth Reddy, D Ramakrishna, and G Veerabhadram. Synthesis, characterization, fluorescence, photocatalytic and antibacterial activity of cds nanoparticles using schiff base. *Journal of fluorescence*, 25 :1481–1492, 2015.
- [178] Oxana V Kharissova, HV Rasika Dias, Boris I Kharisov, Betsabee Olvera Pérez, and Victor M Jiménez Pérez. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 31(4) :240–248, 2013.
- [179] Tu Uyen Doan Thi, Trung Thoai Nguyen, Y Dang Thi, Kieu Hanh Ta Thi, Bach Thang Phan, and Kim Ngoc Pham. Green synthesis of zno nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities. *RSC advances*, 10(40) :23899–23907, 2020.
- [180] Gunalan Sangeetha, Sivaraaj Rajeshwari, and Rajendran Venckatesh. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract : Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46(12) :2560–2566, 2011.
- [181] Nuraqeelah Mohammad Shamhari, Boon Siong Wee, Suk Fun Chin, and Kuan Ying Kok. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chimica Slovenica*, 65(3), 2018.
- [182] Satyanarayana Talam, Srinivasa Rao Karumuri, and Nagarjuna Gunnam. Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of zno nanoparticles. *International Scholarly Research Notices*, 2012(1) :372505, 2012.
- [183] Shabnam Fakhari, Mina Jamzad, and Hassan Kabiri Fard. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles : a comparison. *Green chemistry letters and reviews*, 12(1) :19–24, 2019.
- [184] Javed Iqbal, Banzeer Ahsan Abbasi, Tabassum Yaseen, Syeda Anber Zahra, Amir Shahbaz, Sayed Afzal Shah, Siraj Uddin, Xin Ma, Blqees Raouf, Sobia Kanwal, et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using elaeagnus angustifolia l. leaf extracts and their multiple in vitro biological applications. *Scientific Reports*, 11(1) :20988, 2021.
- [185] Shreya Modi and MH Fulekar. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using garlic skin extract and its characterization. *Journal of Nanostructures*, 10(1) :20–27, 2020.

- [186] Mervat Shamoon Sadak and Bakry Ahmed Bakry. Zinc-oxide and nano zno oxide effects on growth, some biochemical aspects, yield quantity, and quality of flax (*linum uitatissimum* l.) in absence and presence of compost under sandy soil. *Bulletin of the National Research Centre*, 44 :1–12, 2020.
- [187] Ameer A Alameri, Raed HC Alfilh, Sameer A Awad, Gaffar Sarwar Zaman, Tariq J Al-Musawi, Maryam Masoumi Joybari, Davoud Balarak, and Gordon McKay. Ciprofloxacin adsorption using magnetic and zno nanoparticles supported activated carbon derived from *azolla filiculoides* biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(21) :27001–27014, 2024.
- [188] Shreya Modi, Virendra Kumar Yadav, Nisha Choudhary, Abdullah M Alswieleh, Anish Kumar Sharma, Abhishek Kumar Bhardwaj, Samreen Heena Khan, Krishna Kumar Yadav, Ji-Kwang Cheon, and Byong-Hun Jeon. Onion peel waste mediated-green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their phytotoxicity on mung bean and wheat plant growth. *Materials*, 15(7) :2393, 2022.
- [189] Khwaja Salahuddin Siddiqi, Aziz ur Rahman, null Tajuddin, and Azamal Husen. Properties of zinc oxide nanoparticles and their activity against microbes. *Nanoscale research letters*, 13 :1–13, 2018.
- [190] K Rambabu, G Bharath, Fawzi Banat, and Pau Loke Show. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using phoenix dactylifera waste as bioreductant for effective dye degradation and antibacterial performance in wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 402 :123560, 2021.
- [191] A Król, P Pomastowski, K Rafińska, V Railean-Plugaru, and B Buszewski. Zinc oxide nanoparticles : Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in colloid and interface science*, 249 :37–52, 2017.
- [192] Togam Ringu, Sampad Ghosh, Abinash Das, and Nabakumar Pramanik. Zinc oxide nanoparticles : An excellent biomaterial for bioengineering applications. *Emergent Materials*, 5(6) :1629–1648, 2022.
- [193] Md Jahidul Haque, Md Masum Bellah, Md Rakibu Hassan, and Suhanur Rahman. Synthesis of zno nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties. *Nano Express*, 1(1) :010007, 2020.

- [194] Mebrahtu Hagos Kahsay, Aschalew Tadesse, Dharamasoth RamaDevi, Neway Belachew, and K Basavaiah. Green synthesis of zinc oxide nanostructures and investigation of their photocatalytic and bactericidal applications. *RSC advances*, 9(63) :36967–36981, 2019.
- [195] Amr Fouda, Ahmed M Eid, Ayman Abdelkareem, Hanan A Said, Ehab F El-Belely, Dalal Hussien M Alkhalifah, Khalid S Alshallash, and Saad El-Din Hassan. Phycosynthesized zinc oxide nanoparticles using marine macroalgae, *ulva fasciata delile*, characterization, antibacterial activity, photocatalysis, and tanning wastewater treatment. *Catalysts*, 12(7) :756, 2022.
- [196] R Patwa, N Saha, and Petr Sáhaa. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles, their characterization and utilization for photocatalytic removal of methylene blue. *Pray. Rasayan*, 5, 2021.
- [197] Jing Lu, Hashmoonah Ali, Joon Hurh, Yaxi Han, Indra Batjikh, Esrat Jahan Rupa, Gokulanathan Anandapadmanaban, Jin Kyu Park, and Deok-Chun Yang. The assessment of photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles from the roots of *codonopsis lanceolata* synthesized by one-pot green synthesis method. *Optik*, 184 :82–89, 2019.
- [198] Shreya Modi and MH Fulekar. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and zinc oxide/cellulose nanocrystals nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue dye under solar light irradiation. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5 :1–12, 2020.
- [199] Amr Fouda, Salem S Salem, Ahmed R Wassel, Mohammed F Hamza, and Th I Shaheen. Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano-photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye. *Heliyon*, 6(9), 2020.
- [200] Amr Fouda, Saad El-Din Hassan, Ebrahim Saied, and Mohammed F Hamza. Photocatalytic degradation of real textile and tannery effluent using biosynthesized magnesium oxide nanoparticles (MgO-nps), heavy metal adsorption, phytotoxicity, and antimicrobial activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4) :105346, 2021.
- [201] Susilaine M Savassa, Nadia M Duran, Eduardo S Rodrigues, Eduardo De Almeida, Cornelis AM Van Gestel, Thiago FV Bompadre, and Hudson W P. de Carvalho. Effects of ZnO nanoparticles on *Phaseolus vulgaris* germination and seedling development

- determined by x-ray spectroscopy. *ACS Applied Nano Materials*, 1(11) :6414–6426, 2018.
- [202] Soufiane Soltani and Amel Gacem. Biosynthesis of zno nps and zno|| cuo nc using retama monosperma l.(boiss) stems extract and their cationic dyes removal from wastewater under direct sunlight irradiation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pages 1–18, 2025.
- [203] Mohammad Ramzan Parra and Fozia Z Haque. Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of zno nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 3(4) :363–369, 2014.
- [204] Marília CR Silva, Samuel Castro-Lopes, Aimée G Jerônimo, Ricardo Barbosa, Alessandro Lins, Pollyana Trigueiro, Bartolomeu C Viana, Francisca P Araujo, Josy A Osajima, and Ramón R Peña-Garcia. Green synthesis of er-doped zno nanoparticles : An investigation on the methylene blue, eosin, and ibuprofen removal by photodegradation. *Molecules*, 29(2) :391, 2024.
- [205] B Ben Salem, G Essalah, S Ben Ameer, Benoît Duponchel, H Guermazi, S Guermazi, and Gérard Leroy. Synthesis and comparative study of the structural and optical properties of binary zno-based composites for environmental applications. *RSC advances*, 13(9) :6287–6303, 2023.
- [206] Soufiane Soltani, Amel Gacem, Nisha Choudhary, Virendra Kumar Yadav, Huda Al-saeedi, Shreya Modi, Aradhana Patel, Samreen Heena Khan, Marina MS Cabral-Pinto, Krishna Kumar Yadav, et al. Scallion peel mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their applications as nano fertilizer and photocatalyst for removal of organic pollutants from wastewater. *Water*, 15(9) :1672, 2023.
- [207] Bachir Gherbi, Salah Eddine Laouini, Souhaila Meneceur, Abderrhmane Bouafia, Hadia Hemmami, Mohammed Laid Tedjani, Gobika Thiripuranathar, Ahmed Barhoum, and Farid Mena. Effect of ph value on the bandgap energy and particles size for biosynthesis of zno nanoparticles : Efficiency for photocatalytic adsorption of methyl orange. *Sustainability*, 14(18) :11300, 2022.
- [208] Ugochi Lydia Ifeanyichukwu, Omolola Esther Fayemi, and Collins Njie Ateba. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from pomegranate (punica granatum) extracts and characterization of their antibacterial activity. *Molecules*, 25(19) :4521, 2020.

- [209] Sohini Chakraborty, Remya Simon, R Antonia Trisha Zac, Vadakkekara Anoop, and NL Mary. Microwave-assisted synthesis of zno decorated acid functionalized carbon nanotubes with improved specific capacitance. *Journal of Applied Electrochemistry*, pages 1–12, 2022.
- [210] Xolile Fuku, Mmalewane Modibedi, and Mkhulu Mathe. Green synthesis of cu/cu₂o/cuo nanostructures and the analysis of their electrochemical properties. *SN Applied Sciences*, 2 :1–15, 2020.
- [211] Abdessalem Badri, Inmaculada Alvarez-Serrano, Faouzi Aloui, and Mahjoub Jabli. Green synthesis of zno-nps from prickly pear peels extract and their methylene blue degradation activities. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 34(19) :1503, 2023.
- [212] Aklilu Guale Bekru, Lemma Teshome Tufa, Osman Ahmed Zelekew, Juyong Gwak, Jaebeom Lee, and Fedlu Kedir Sabir. Microwave-assisted synthesis of rgo-zno/cuo nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Crystals*, 13(1) :133, 2023.
- [213] Ilham Ben Amor, Hadia Hemmami, Salah Eddine Laouini, Hachemi Ben Temam, Hamza Zaoui, and Ahmed Barhoum. Biosynthesis mgo and zno nanoparticles using chitosan extracted from pimelia payraudi latreille for antibacterial applications. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 39(1) :19, 2023.
- [214] Godavarti Umadevi and Kurugundla Gopi Krishna. Camellia sinensis-mediated green synthesis of zno nanoparticles : An eco-friendly approach for high-performance gas sensing. *Sensors and Actuators A : Physical*, 374 :115479, 2024.
- [215] Hajer Saadi, Othmen Khaldi, João Pina, Telma Costa, J Sérgio Seixas de Melo, Paula Vilarinho, and Zohra Benzarti. Effect of co doping on the physical properties and organic pollutant photodegradation efficiency of zno nanoparticles for environmental applications. *Nanomaterials*, 14(1) :122, 2024.
- [216] Ishaq Musa and Randa Faqi. Structural, electrostatic force microscopy, work function, and optical characterization of pure and al-doped zno nanoparticles. *Results in Materials*, 22 :100570, 2024.
- [217] Pratibha Shinde, Ashvini Punde, Shruti Shah, Ashish Waghmare, Yogesh Hase, Bharat Bade, Vidya Doiphode, Somnath Ladhane, Swati Rahane, Dhanashri Kale, et al.

- Plasmonic au nanoparticles sensitized zno/cuo heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 54 :1073–1084, 2024.
- [218] Chaima Benbrika, Hayet Menasra, Ankush Kularkar, Lakhdar Smaili, and Amira Sbaihi. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine b using fe/ba-doped bi₄ti₃o₁₂ nanostructures : Mechanism and performance evaluation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 184 :111702, 2024.
- [219] M Jeevarathinam and IV Asharani. Synthesis of cuo, zno nanoparticles, and cuo-zno nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine b : a comparative study. *Scientific Reports*, 14(1) :9718, 2024.
- [220] Bhamini Pandey, Hema Tewatia, Dipendra Meel, and Poonam Singh. Phyto-fabrication of zinc oxide nanoparticles using ficus religiosa and its potential application in degradation of crystal violet dye. *Applied Chemical Engineering*, 6(3), 2023.
- [221] Ghufran Ammar Gbair and Hassan A Alshamsi. Facile green synthesis of cuo-zno nanocomposites from argyrea nervosa leaves extract for photocatalytic degradation of rhodamine b dye. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pages 1–16, 2022.
- [222] Sapna Yadav, Nutan Rani, and Kalawati Saini. Coupling zno with cuo for efficient organic pollutant removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(28) :71984–72008, 2023.
- [223] Palani Karthik, Siranjeevi Ravichandran, Azhagurajan Mukkannan, and Jegathaprabhan Rajesh. Plant-mediated biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from delonix elata : A promising photocatalyst for crystal violet degradation. *Inorganic Chemistry Communications*, 146 :110122, 2022.
- [224] AB Migdadi, MK Alqadi, FY Alzoubi, HM Al-Khateeb, and Wajde T Bani-Hani. Photocatalytic activity of prepared zno/cuo nanocomposites and kinetic degradation study of methylene blue. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 33(36) :26744–26763, 2022.
- [225] Kamilia Madi, Derradji Chebli, Hakima Ait Youcef, Hichem Tahraoui, Abdallah Bouguettoucha, Mohammed Kebir, Jie Zhang, and Abdeltif Amrane. Green fabrication of zno nanoparticles and zno/rgo nanocomposites from algerian date syrup extract :







- Synthesis, characterization, and augmented photocatalytic efficiency in methylene blue degradation. *Catalysts*, 14(1) :62, 2024.
- [226] Vasi Uddin Siddiqui, Afzal Ansari, M Taazeem Ansari, Md Khursheed Akram, Weqar Ahmad Siddiqi, Abeer M Alosaimi, Mahmoud A Hussein, and Mohd Rafatullah. Optimization of facile synthesized zno/cuo nanophotocatalyst for organic dye degradation by visible light irradiation using response surface methodology. *Catalysts*, 11(12) :1509, 2021.
- [227] Ali Alsulmi, Nagy N Mohammed, Ayman Soltan, MF Abdel Messih, and MA Ahmed. Engineering s-scheme cuo/zno heterojunctions sonochemically for eradicating rhb dye from wastewater under solar radiation. *RSC advances*, 13(19) :13269–13281, 2023.
- [228] Abdullah Al Mamun Sakib, Shah Md Masum, Jan Hoinkis, Rafiqul Islam, and Md Ashraf Islam Molla. Synthesis of cuo/zno nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye. *Journal of Composites Science*, 3(3) :91, 2019.
- [229] Md Abu Hanif, Jeasmin Akter, Young Soon Kim, Hong Gun Kim, Jae Ryang Hahn, and Lee Ku Kwac. Highly efficient and sustainable zno/cuo/g-c3n4 photocatalyst for wastewater treatment under visible light through heterojunction development. *Catalysts*, 12(2) :151, 2022.

Annexe 1 : Publications internationales

- 'Scallion Peel Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Applications as Nano fertilizer and Photocatalyst for Removal of Organic Pollutants from Wastewater'. Water 2023, 15, 1672. Doi : <https://doi.org/10.3390/w15091672>
- 'Biosynthesis of ZnO NPs and ZnO/CuO NC using Retama monosperma L. (Boiss) stems extract and their cationic dyes removal from wastewater under direct sunlight irradiation'. Biomass Conversion and Biorefinery , Springer 2025.
Doi : <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06517-5>

Article

Scallion Peel Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Applications as Nano fertilizer and Photocatalyst for Removal of Organic Pollutants from Wastewater

Soufiane Soltani ¹, Amel Gacem ², Nisha Choudhary ³, Virendra Kumar Yadav ^{4,*}, Huda Alsaeedi ⁵, Shreya Modi ⁶, Aradhana Patel ⁷, Samreen Heena Khan ⁸, Marina M. S. Cabral-Pinto ⁹, Krishna Kumar Yadav ^{10,*} and Ashish Patel ^{3,*}

- ¹ Department of Physics, Physical Chemistry of Surfaces and Interfaces Research Laboratory of Skikda (LRPCSI), University of Skikda, Skikda 21000, Algeria
 - ² Department of Physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, Skikda 21000, Algeria
 - ³ Department of Life Sciences, Hemchandracharya North Gujarat University, Patan 384265, India
 - ⁴ Department of Biosciences, School of Liberal Arts & Sciences, Mody University of Science and Technology, Lakshmanagarh, Sikar 332311, India
 - ⁵ Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, Riyadh 11451, Saudi Arabia
 - ⁶ Department of Microbiology, Shri Sarvajanic Science College, Hemchandracharya North Gujarat University, Mehsana 384001, India
 - ⁷ Department of Microbiology, Faculty of Sciences, Sankalchand Patel University, Mehsana 384315, India
 - ⁸ Department of Research and Development, YNC Envis Private Limited, New Delhi 110059, India
 - ⁹ Geobiotec Research Centre, Department of Geoscience, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
 - ¹⁰ Faculty of Science and Technology, Madhyanchal Professional University, Bhopal 462044, India
- * Correspondence: yadava94@gmail.com (V.K.Y.); envirokrishna@gmail.com (K.K.Y.); uni.ashish@gmail.com (A.P.)



Citation: Soltani, S.; Gacem, A.; Choudhary, N.; Yadav, V.K.; Alsaeedi, H.; Modi, S.; Patel, A.; Khan, S.H.; Cabral-Pinto, M.M.S.; Yadav, K.K.; et al. Scallion Peel Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Applications as Nano fertilizer and Photocatalyst for Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Water* **2023**, *15*, 1672. <https://doi.org/10.3390/w15091672>

Academic Editors: Chengyun Zhou, Zakaria Al-Qodah and Khalid Bani-Melhem

Received: 18 February 2023
Revised: 22 March 2023
Accepted: 27 March 2023
Published: 25 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Nanotechnology and nanomaterials have gained much attention in recent years due to their remarkable features. Among nanoparticles, photocatalytic material, such as zinc oxide, have shown tremendous applications in each and every field of science. In the present research, investigators have synthesized zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) using Scallion's peel extract. ZnONPs were both spherical and rod-shaped, where the size for spherical particles was 40–100 nm and rod-shaped, particles size was more than 200 nm as confirmed by microscopic techniques. The typical trademark bands of ZnONPs at 400–800 cm^{-1} were revealed by infrared spectroscopy, which also showed bands of carbonyl and hydroxyl groups. The hydrodynamic size by particle size analyzer (PSA) shows a size near about 200 nm in diameter. Furthermore, the synthesized ZnONPs were used to assess their potential as a micronutrient for the plant and nano adsorbent for the removal of antibiotics (ampicillin) and methylene blue dye from the simulated wastewater. The antibiotic and dye removal were observed under UV light and visible light against contact time. In comparison to control seeds, seeds grown with ZnONPs have shown better germination and seedling. It could be concluded that ZnONPs acted as an important nanosized source of nutrition for agricultural applications. Thus, the effect of ZnONPs has been proven as a nano-based nutrient source for agricultural purposes. The remediation study found that remediation of both ampicillin and methylene blue dye was efficient under UV light under similar experimental parameters from the simulated wastewater by the ZnONPs.

Keywords: wastewater; spring onion; simulated wastewater; photocatalytic; antibiotics

1. Introduction

Nanotechnology deals with producing and using materials up to 100 nm in size [1]. The novel properties of nanoparticles (NPs) are extensively applied in various fields for instance material science, food industry, cosmeceuticals, medicines, biomedical devices,

environmental remediation, agriculture, packaging, and information technology applications [2]. Among different types of NPs, metal oxide NPs are considered more valuable because of their unique properties. Zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) have been attracting the attention of investigators in couple last few years due to their photocatalytic nature, high surface area to volume ratio (SVR), and high efficiency [3]. Zinc and its oxide forms have several important roles in a biological system, for instance, synthesis and degradation of carbohydrates, proteins, lipids, and nucleic acids [4]. Zn deficiency causes several abnormalities in plants, such as chlorosis, small leaves, and stunted growth. It is required for auxin synthesis and actively activates enzymes, such as phosphoryl hydrolase, dehydrogenase, protease, and peptide [5].

The various pieces of the literature show that the soil properties hamper the efficient nutrient uptake from the soil, especially NPs. Thus, there is a need for a biologically mediated synthesis of ZnONPs, which should also be economical. In addition to this, if the biological synthesis is from waste material, then the cost of NPs and ultimately its application technique cost will also be lower [6].

Scallions (spring onion) peel is rich in several phytochemicals, which may help in the formation of ZnONPs of desired morphology. Previously, several investigators reported the phyto-mediated ZnONPs, for instance Demissie et al. (2020) synthesized ZnONPs by using extracts of Koseret leaves (*Lippia adoensis*), where the size of NPs was 22 nm (average size). The investigators have further assessed the Koseret leaves-mediated synthesized ZnONPs' potential for antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria [7]. Naseer (2020) synthesized ZnONPs using *Cassia fistula* and *Melia azadarach* via green synthesis and studied their antimicrobial activities [8]. Kahsay (2021) reported the synthesis of ZnONPs whose average crystallite size was found to be 20 nm as calculated by XRD. ZnONPs were synthesized by using *Becium grandiflorum* aqueous leaf extract which was further applied as an antimicrobial agent and adsorption of methylene blue Faisal and their team reported the synthesis of ZnONPs from the aqueous extract of the fruit of *Myristica fragrans*. Moreover, investigators further utilized the synthesized ZnONPs for biomedical and environmental applications [9]. In another approach, a team led by Alamdari used *Sambucus ebulus* leaves extract for the synthesis of the wurtzite phase of ZnONPs with an average size of 17 nm [10]. Modi and Fulekar, (2020) used peel extracts of *Allium sativum* for the synthesis of ZnONPs. In addition to this, there are several examples where investigators observed the effect of ZnONPs on crop and non-crop plant growth. Recently, Modi and their team synthesized ZnONPs from the dried peel of onion (from the vegetable market) and showed its toxicity on the growth of the *Triticum sativoaum* plant [11]. One more recent attempt made by a team led by Iqbal synthesized ZnONPs of an average size of about (26 nm) by using *Elaeagnus angustifolia* (EA) leaf extracts [12]. Fakhari and their colleagues used the leaf extracts of *Laurus nobilis* L. for the preparation of ZnONPs by using various precursors of zinc [13].

Nanotechnology has shown drastic developments in the agricultural sectors in recent years. It is widely used in agriculture sectors as nano fertilizers, nano agrochemicals, nanosensors, nano pesticides, and nano herbicides [14]. All these help in the increase in food production, and ensure sustainable agriculture and food security. Being nano-sized, all these agriculturally important materials have a high surface area to volume ratio (SVR), which have numerous advantages, such as more adsorption sites, and more surface area for interaction with minerals, nutrients, or with plant roots. Several investigators have shown the use of nanomaterials and nanofibers in the agriculture sector for instance Mamun and their teams have provided a depth investigation of the NPs in the agriculture sector. Investigators emphasized the importance of nano fertilizers, due to high SVR, and slow release of nutrients to the plants [4].

Previously several investigators have also tried to synthesize ZnONPs biologically, for instance, Li and their team synthesized ZnO microtubes by using hemp fibers as a temple. The size of the agglomerated ZnO microtubes was up to 100 nm with lattice fringes of 0.248 nm. The particle was crystalline and confirmed by the XRD and scattering

area electron diffraction pattern (SAED). Finally, the synthesized ZnO microtubes were used for the low temperature, nitric oxide gas sensing at ppb level [15]. Mansour and their team reported the synthesis of ZnONPs using red seaweed whose surface area was $113.751 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and an average pore size of 2.527 nm. The ZnONPs were used for the removal of IVR2 dye, and removal was about 99% at 6 pH [16]. Song and their team also synthesized porous ZnO microtubules for the selective detection of nitric oxide at ppb level at low temperature [17].

Water-based pollution is one of the global challenges in the whole world. Every year a large amount of natural water resources is polluted by the discharge of toxic organic and inorganic pollutants from industries and domestic places. For instance dyes, pesticides and antibiotics are one of the most common organic pollutants present in wastewater [18]. These organic pollutants have adverse effects on the aquatic flora and fauna. Moreover, such organic pollutants may also cause serious threats to human beings, leading to cytotoxicity, cancer, skin diseases, etc. [19,20]. Antibiotics are mainly dumped into the water bodies from the pharmaceutical industries, hospitals, unused antibiotics from houses, etc. The antibiotics from these sources interact with the normal microflora of the environment and lead to antibiotic resistance [21]. Once the exposed microbes develop antibiotic resistance, it becomes very difficult for the patient during antibiotic therapy treatment. In order to prevent antibiotic resistance by microbes, these antibiotics must be treated by the industries much more efficiently by using a photocatalytic nanomaterial, such as ZnONPs. Earlier Zhou and their team have also shown the removal of antibiotics from swine wastewater by using anaerobic digestion as a strategic approach [22]. A team led by Hasan also showed the remediation of antibiotics from the wastewater. In addition to this, the investigators also showed the adverse effect of antibiotics on microbial communities [23]. Alameri and their team first developed activated carbon from *Azolla filiculoides* biomass, which was embedded with magnetic and ZnONPs, the size of the developed nanocomposite was 2.26 nm, and the surface area was $1401 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Second, the developed NC was used for the removal of ciprofloxacin (CIP) from the wastewater and here, the removal efficiency of 100% within 1 h 15 min when the CIP concentration was 10 mg/L, having pH of 5 and temperature 30 °C [24]. Yilmaz and their group synthesized activated carbon (AC) from Lemna minor plant. The AC was then decorated with magnetite NPs. Furthermore, the developed NC was used for the removal of CIP antibiotics. Investigators reported 100% removal of CIP within 1 h and 15 min when the dose of the NC was 0.75 g/L [25]. Kyzas and their reported the ultrasound-mediated degradation of CIP by using ultrasound and ferrous ions-activated H_2O_2 and persulfate. The investigators obtained 100 percent removal of CIP within 50 min at pH 3 [26]. Balarack and their reported the removal of azithromycin from the wastewater by using porous AC obtained from *Azolla filiculoides*. Within a time period of 1 h 15 min, there was the removal of about 87% and 98% at 303 K and 333 K, respectively [27]. In all such approaches plant-mediated, AC was used directly or as supporting material for embedding different NPs, such as magnetite and ZnONPs, but no attempts were made the removal of antibiotics by using ZnONPs alone. Moreover, none of the above-mentioned has reported the removal of amoxicillin removal from the wastewater. Thus, the current approach is different from the previously reported method. Musawi and their team reported the removal of 99.3% of levofloxacin within 90 min by using nanocomposite (MWCNTs/CoFe₂O₄) [28].

With the continuously increasing population, there is a huge demand for textiles and clothes around the whole globe. Moreover, the biological laboratories use various stains and dyes which are finally drained into the sewer from where they are mixed with the nearby water bodies or microbes present in this aquatic system. Among the most widely used dyes in scientific laboratories are methylene blue [29–32], while in the textile aniline dyes, azo dyes, etc. These dyes are discharged into the water bodies leading to various harmful effects, which, in long term, may cause skin diseases and cancer [33]. Thus, there is a need to remediate these dyes, especially methylene blue dyes, which are commonly used in science laboratories and disposed of into the sewage system without treating it. Several

attempts were made by different investigators the removal of MB dye from wastewater or from simulated wastewater. For instance, Patel and their team emphasize the removal of textile dyes from wastewater by microbial approach [33]. Gnanamoorthy and their team also showed the potential of photocatalytic nanocomposites for the removal of MB dyes from wastewater [34]. In addition to this, Modi and their team showed the remediation of dyes from simulated wastewater by using ZnONPs [35]. Choudhary and their team also showed the MB dye removal from the river and effluent water by using nano clay [36].

Even though there are several techniques available for the remediation of organic pollutants from wastewater, such as adsorption, precipitation, coagulation, electroplating, sedimentation, flocculation, etc. However, the majority of these techniques are not only ineffective, but it generates harmful by-products which is a challenging issue. Thus, there is a need for a technology which completely mineralizes organic pollutants, such as antibiotics and methylene blue dye, without generating any byproducts. Thus, a photocatalytic nanoparticle [37], such as ZnONPs, is the based approach for remediation is the most effective method.

The present work emphasizes the ZnONPs synthesis by using the scallion's onion peel waste and observing the phytotoxicity of the synthesized zinc oxide nanoparticles on wheat saplings and antibiotic removal from simulated water. The synthesized ZnONPs were thoroughly analyzed by sophisticated instruments for detailed information about the particles. Finally, the objective was to observe the effect of various ppm dosages of ZnONPs on wheat sapling growth. Another objective of this work was to assess the potential of scallion-mediated synthesized ZnONPs for the remediation of antibiotics (ampicillin) from the simulated wastewater. Moreover, yet another objective was to assess the potential of scallion-mediated synthesized ZnONPs for the remediation of dye (methylene blue) from simulated wastewater. In addition to this, one more objective was to observe the photocatalytic effect of ZnONPs on the antibiotic and dye removal in the presence of UV and visible light.

Synthesis by such type of plant waste material could prove to be the economical, eco-friendly, and biocompatible approach. Moreover, such a type of approach will also minimize the solid waste that arises from the accumulation of peels generated from scallions and attracts flies and mosquitoes, which act as a vector for several diseases.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Zinc chloride (Sigma Aldrich, Germany, 98.9% AR grade), Ethanol (SRL, Gujarat, India), Sodium hydroxide pellets (SRL, Gujarat, India, 98%, Analytical grade), Ampicillin (Himedia, New Delhi, India, AR grade), Methylene blue dye (Chemall, New Delhi, India, AR grade), scallions' onion peel, and wheat seeds.

2.2. ZnONPs Synthesis by Using Scallions Peel Extract

2.2.1. Preparation of Scallion's Skin Extract

The scallion's onion peel was obtained and washed 2–3 times with distilled water to remove the large dirt and dust on its surface. The scallion's peel was dried in an oven and became a dry powder by using a blender (Japan: JP KKMKG 750-Watt), as shown in Figure 1. Since the grinding was non-homogenous, the powdered particles were sieved to remove larger particles. The fine powder was collected, and 10 g was taken and soaked in double distilled water (ddw) in a round bottom (RB) flask. About 100 mL (80%) ethanol was added to the RB flask and vigorous stirring was completed at 400–500 rpm along with heating at 60 °C for 20 min. After 20 min, the mixture was cooled to room temperature (RT). Furthermore, the reaction mixture was transferred to a falcon tube and centrifugation of the reaction mixture was completed at 7000 rpm for 5 min. The supernatant was collected while the residue was discarded. For the synthesis of ZnONPs, 50 mL of filtrate was taken. The qualitative and quantitative analysis of the scallion's onion peel extract was carried out by using standard methods [38].



Figure 1. (a) Photograph of scallion's onion and (b) dried peel from scallions.

2.2.2. Synthesis of ZnONPs

A 2 mM ZnCl_2 solution was prepared by mixing it with the 200 mL ddw, which was continuously kept stirring for 20 h on a magnetic stirrer. From the previous experiments performed by the author, standard parameters were followed, i.e., throughout the experiment pH was kept near 8 by using 1 M NaOH alkali solution. The aqueous solution of ZnCl_2 was shifted to a 250 mL round bottom flask (RBF), which was fitted with a reflux condenser. To, the aqueous solution of 2 mM ZnCl_2 about 30 mL of scallion's onion peel extract was poured dropwise. The mixture was continuously agitated along with rigorous stirring at 400–500 rpm and was observed for color change. After 30–35 min, there was a change in the color of the reaction solution and after that, the mixture was continuously stirred at 400–500 rpm for 4 h. Once the reaction was over, the mixture was transferred to a falcon tube and centrifugation was completed at 7000 rpm for 7 min to obtain the solid particles. Furthermore, the supernatant was decanted while the solid particles were mixed with ddw, and again, it was centrifuged. This process was repeated several times in order to remove any impurities present in the particles. Finally, after 2–3 washing, the solid particles were retained while the supernatant was discarded. Finally, the solid particles were transferred to a Petri plate and oven-dried at 70–80 °C till they dried completely. The dried powder was then calcinated at 400 °C in a muffle furnace (Patel Scientific, Ahmedabad, Gujarat, India) by increasing the temperature 5 °C per minute. The schematic diagram (Figure 2) shows the steps involved in the synthesis of ZnONPs by using scallion peel extract.

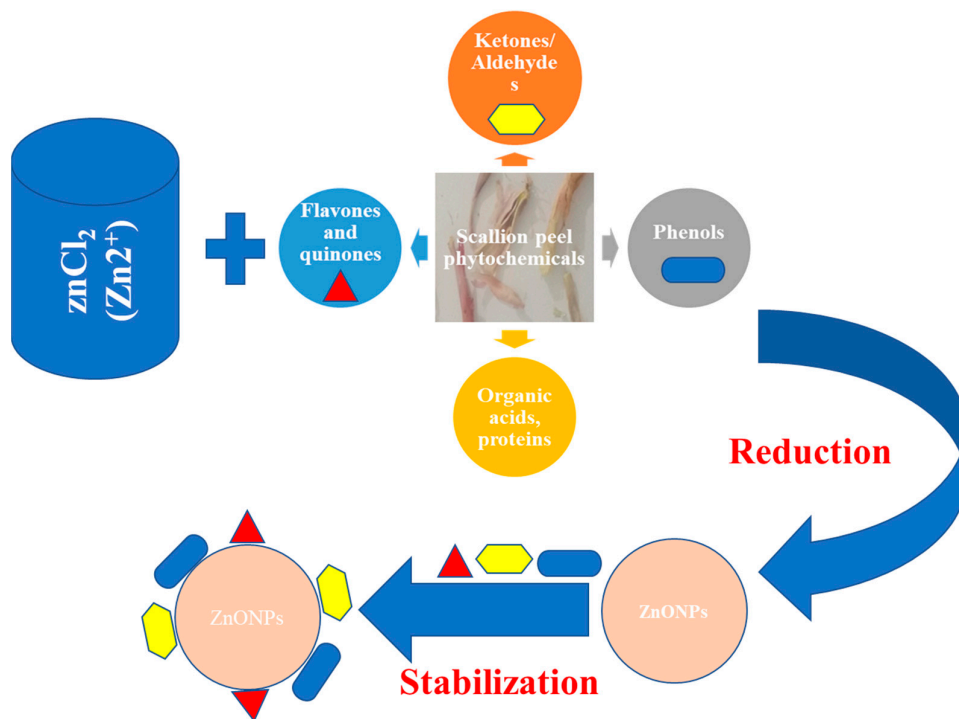


Figure 2. Schematic diagram for synthesis of ZnONPs using scallion peel extract.

2.2.3. Characterization of ZnONPs

In order to confirm that the ZnONPs were synthesized by using dried scallions peel extract, various analytical techniques were used. For UV-Vis analysis, a pinch of powder sample was added in ddw and sonicated for 10 min to disperse the samples. The samples were screened for 200 nm to 600 nm at a resolution of 1 nm. The analysis was done by an Agilent-made spectrophotometer (Carry win 60, Santa Clara, CA, USA). For morphological features field emission scanning electron microscope (FESEM) of Nova Nanosem, 450 FEI (The Netherlands) were used, while for the crystalline structure X-ray diffraction (XRD) was completed by using D-8 Advanced, Focus P-XRD, Bruker (Germany). The presence of various functional groups in the synthesized NPs was analyzed by Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR). FTIR measurements were completed in the range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, by using SP 65, Perkin Elmer, (Germany), at a resolution of one nm. The analysis was completed by preparing the KBr pellet method, where ZnONPs powder was mixed with KBr in a ratio of 2:198 mg. The thoroughly mixed mixture was then pressed with a mechanical press to obtain a disc of 1–2 cm. The particle size distribution of the sample is an important feature that was analyzed by using a particle size analyzer of the following made, Malvern, Zetasizer, S90 (USA). For analysis, 1–2 mg ZnONPs were taken in a 2 mL Eppendorf tube. The Eppendorf tubes were sonicated thoroughly for five minutes in an ultrasonicator (Sonar, 40 kHz). Furthermore, for average particle size measurement, approximately 1 mL dispersed sample was taken in the cuvette and measurements were performed at RT.

2.2.4. Phytotoxicity of the ZnONPs on the Plant Growth

Here, ZnONPs were synthesized by peel extract of scallions onion, which was further used as a micronutrient for the wheat plant. ZnONPs of the following ppm solution were prepared: 50, 150, 300, 600, 900, and 1200 ppm, respectively, of ZnONPs were prepared. The wheat seeds were purchased from a local vendor, then it was thoroughly washed with ddw at least 2–3 times and kept at RT. The procedure for studying phytotoxicity on the wheat plant was similar to the previous studies reported by Modi et al., where the phytotoxicity

on the wheat plant was observed but the synthesis of ZnONPs was varied out by using peels of onion collected from the vegetable market [11].

2.2.5. Seedling Exposure

The wheat seeds were suspended in the ddw in order to check their viability as the seeds that float at the top will not be used for the experimental study, while the seeds which settled at the bottom were further used. These settled seeds were further washed with ddw 2–3 times followed. Furthermore, these seeds were added to the ZnONPs aqueous mixture, which was kept under sonication for two hours for proper dispersion of the particles. Once the sonication was over after two hours the seeds were left undisturbed in the same solution overnight. After 24 h, the soaked seeds were taken out and placed in the respective earthen pots for the further effect of ZnONPs on plant growth [39].

2.2.6. Physico-Chemical Analysis of Soil

For the experimental analysis soil was collected from the University area (Gandhinagar, Gujarat). The soil was loamy sand, which was passed through sieve sets and used for physicochemical analysis.

2.2.7. Root and Shoot Length

Here, the length of the root was measured from the point below the hypocotyls to the end of the tip of the root, while the length of the shoot was taken from the cotyledon's base. For measuring both roots and shoot, a thread and a scale were used.

2.2.8. Seed Germination Test

The calculation of relative seed germination rate (RSG) and relative root growth (RRG) was completed by using the equation and germination index (GI).

$$\text{RSG Rate} = (S_c/S_s) \times 100$$

$$\text{RRG} = (R_s/R_c) \times 100$$

$$\text{GI} = (\text{RSG}/\text{RRG}) \times 100$$

In the above formula, S_s stands for the total number of germinated seeds in the sample, and S_c represents the total number of germinated seeds in the control. In addition to this, R_s represents the average root length in the sample and R_c represents the average root length in the control.

2.2.9. Fresh and Dry Weight

A weighing balance was used for measuring the fresh weight of both the root and shoot of seedlings separately. Once the fresh weight was taken for the seedlings, it was then transferred to a hot air oven at 60 °C for two days; after which their dry mass was measured.

2.2.10. Preparation of Ampicillin and Methylene Blue Aqueous Solution

About 500 mL of an aqueous solution of 400 ppm ampicillin and 300 ppm of methylene blue dye was prepared in double distilled in a separate volumetric flask, respectively. Furthermore, both samples were divided into 2 equal parts of 200 mL in a beaker for further experimental investigation. Figure 3a shows an image of Ampicillin, while Figure 3b is showing an image of methylene blue.

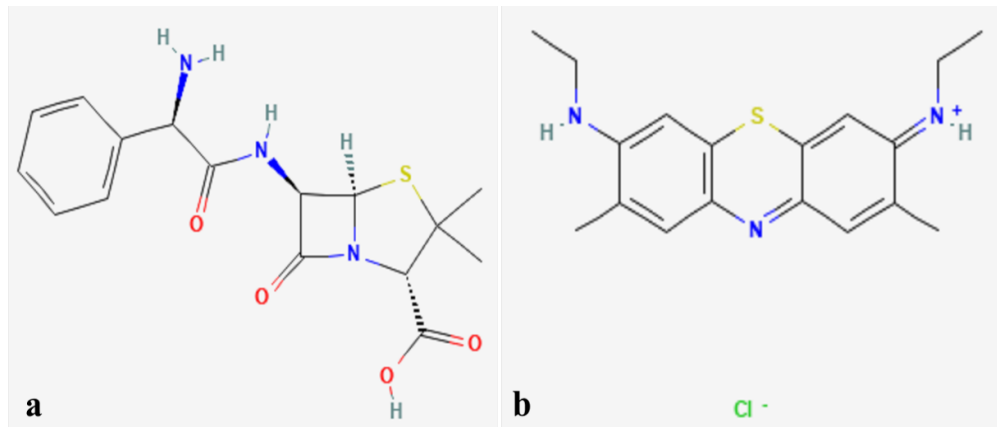


Figure 3. Molecular structure of (a) ampicillin and (b) methylene blue.

3. Results and Discussions

3.1. UV-Vis Measurement of Synthesized ZnONPs

UV-Vis is the basic technique for the preliminary investigation of the synthesized ZnONPs. Figure 4 shows a UV-Vis spectrum of ZnONPs synthesized by scallion peel extract. From the figure, it is clear that the UV has a peak at 380 nm for the synthesized ZnONPs. While in general, the peak for ZnONPs may fall in the range of 355–380 nm depending on the size and other features of the material. An earlier team led by Shahmari also reported a band at 357 nm, which was attributed to the intrinsic band gap of Zn-O absorption [40]. A team led by Talam also obtained a UV-Vis band at 355 nm for the synthesized ZnONPs [41]. Iqbal and their team obtained a UV-Vis band at 399 nm, synthesized from *L. nobilis* leaf extract [13]. Fakhari and their team also obtained a band at 385 nm for the synthesis of ZnONPs [13]. Numerous investigators have also reported similar spectra in the range of 355–380 nm for ZnONPs, for instance Khan and their team [42–45].

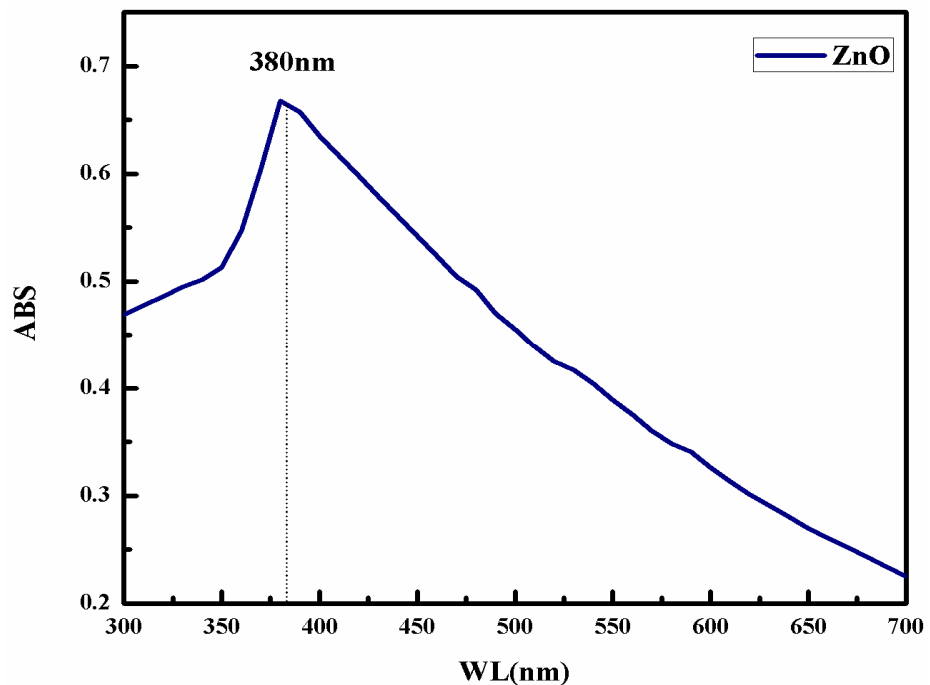


Figure 4. UV-Vis spectra of ZnONPs synthesized by scallions peel.

3.2. Microscopic Analysis of ZnONPs by FESEM and TEM

From Figure 5a, FESEM of ZnONPs, it is clearly visible that the particles are spherical and irregularly rod-shaped. Since no capping agent or surfactant was used, spherical particles are showing aggregation and their size is relatively increased. Figure 3a shows a FESEM image of ZnONPs at 1 micron where particle morphology is not differentiable. Moreover, particles are showing aggregation. Figure 5b shows the FESEM micrograph of ZnONPs at 200 nm resolution, where there are two types of particles: the majority of the particles are spherical shaped whose size is 40–100 nm, while a few of them are present as rod-shaped whose size is above 200 nm. Fakhari and team also obtained spherical to bullet-shaped particles which were synthesized by zinc acetate and zinc nitrate, respectively, which were showing aggregation. The investigators concluded that the agglomeration is due to the polarity and electrostatic attraction of ZnONPs. In addition to this, Madan and their team also obtained similar observations [13].

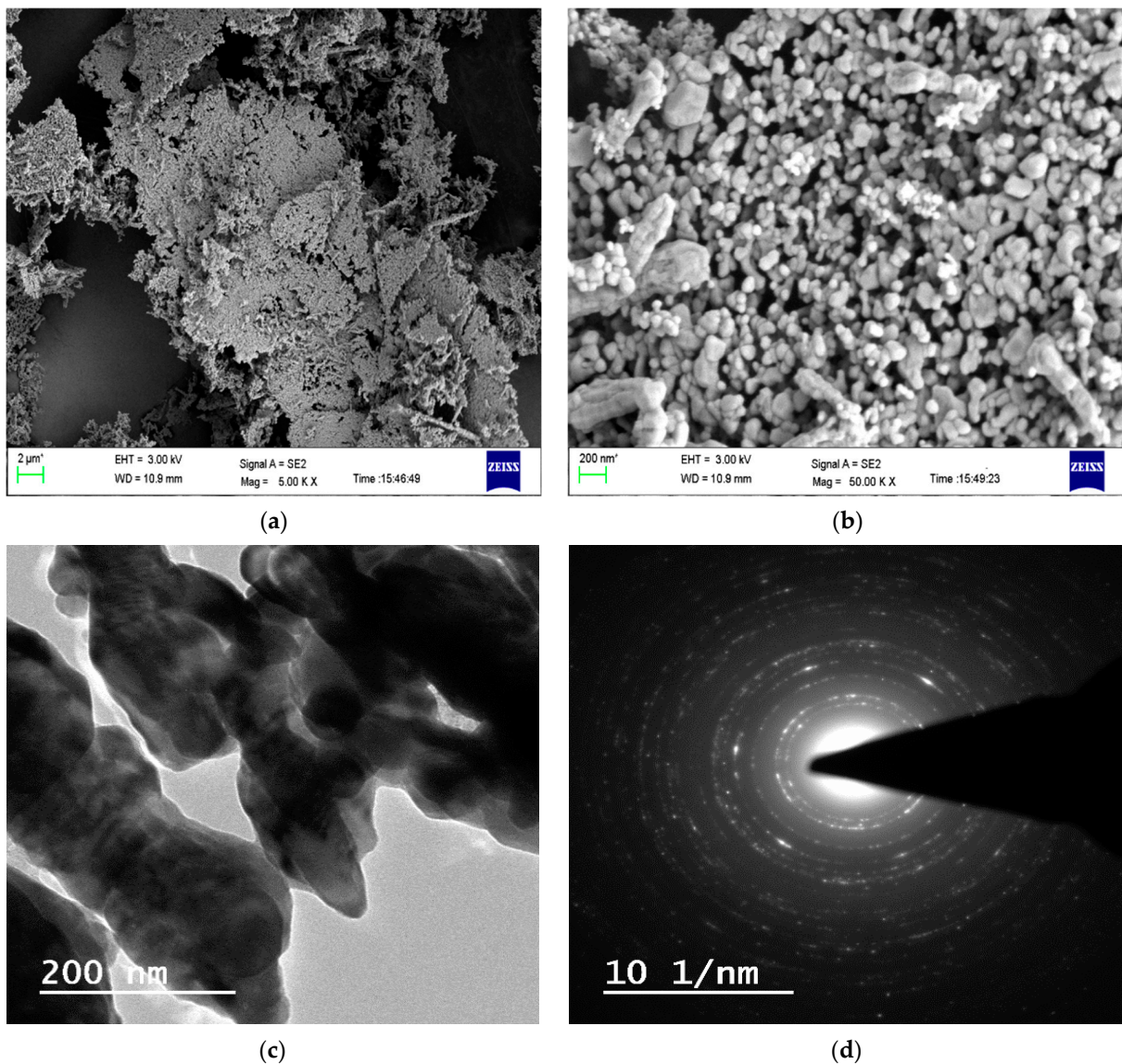


Figure 5. FESEM micrographs of ZnONPs (a) at 2 μm scale and (b) 200 nm synthesized by scallion's peel extract at 1 μm, TEM images of ZnONPs at 200 nm scale (c) and SAED pattern (d).

In addition to this, due to the drying and heating of the scallion's onion peel, most of the natural phytochemicals, such as flavonoids, terpenoids, etc. were reduced or transformed. Thus, these phytochemicals were not present for the capping of the NPs during synthesis which would have controlled the size of the synthesized ZnONPs. The second factor for the aggregation and large size of the particle is the calcination of the particles, which leads to the fusion of the ZnONPs at an elevated temperature. Additionally, the capping agent, which was present initially on the surface of the NPs, was lost during the calcination at 400 °C. Similar experiments were performed by Modi and their team obtained almost similar results. Here, the authors have synthesized ZnONPs from the dried onion peel waste. Earlier a few investigators also reported the aggregation of the plant-mediated synthesized ZnONPs, of which, one is Talodthaisong and their team and the second one was by Haque et al., 2020. The latter group used leaves extract of *Azadirachta indica* for the synthesis of ZnONPs. The obtained ZnONPs were hexagonal, spherical, and rod-like, which were highly agglomerated to form a large particle [46,47]. The results obtained were in agreement with Modi et al., 2022, by using *Allium cepa* peel [38]. Iqbal and their colleagues synthesized ZnONPs of average size ~26 nm.

While Figure 5c depicts the TEM image of synthesized ZnONPs at a 200 nm scale, which shows that there are two types of particles, i.e., one is spherical shaped whose size is below 200 nm (40–100 nm), while a few are more than 200 nm and are rod-shaped. The smaller and spherical particles are more dominant than the large irregular rod-shaped particles. The image also shows the aggregation of a few small spherical-shaped particles, whose reason is the calcination of the ZnONPs at a high temperature. Figure 5d shows the scattering area electron diffraction (SAED) pattern, which confirms that the obtained ZnONPs are crystalline in nature. Iqbal and their team reported ZnONPs of size ~26 nm from the leaf extracts of *Elaeagnus angustifolia* L. [12]. Khan et al., 2019 also observed similar results for the chemically synthesized ZnONPs where the investigators reported different morphology of ZnONPs by using a different type of Zinc precursor [45].

3.3. Particle Size Distribution (PSD) Pattern of ZnONPs by PSA

The PSD of the synthesized ZnONPs is exhibited in Figure 6. The graph clearly shows that the particle sizes are varied, but the average size of the ZnONPs is 200 nm in diameter. There are some particles whose size is even more than 200 nm, which is due to the second population species, i.e., rod-shaped particles. Additionally, there are a few agglomerated particles also which are contributing to the average size of the particles by PSA [47,48]. Since the PSA does not provide actual size rather it provides hydrodynamic size in comparison to FESEM and TEM, the size reported by PSA is larger than both the microscopic techniques. The results obtained here were close in resemblance with a team led by Modi [11], and Modi and Fulekar 2020, who synthesized ZnONPs by using onion peel waste and garlic peel waste, respectively. Recently, Iqbal and their team obtained a hydrodynamic size of about 205.9 nm, whose zeta potential was 13.8 mV along with a PDI of 0.132 [12].

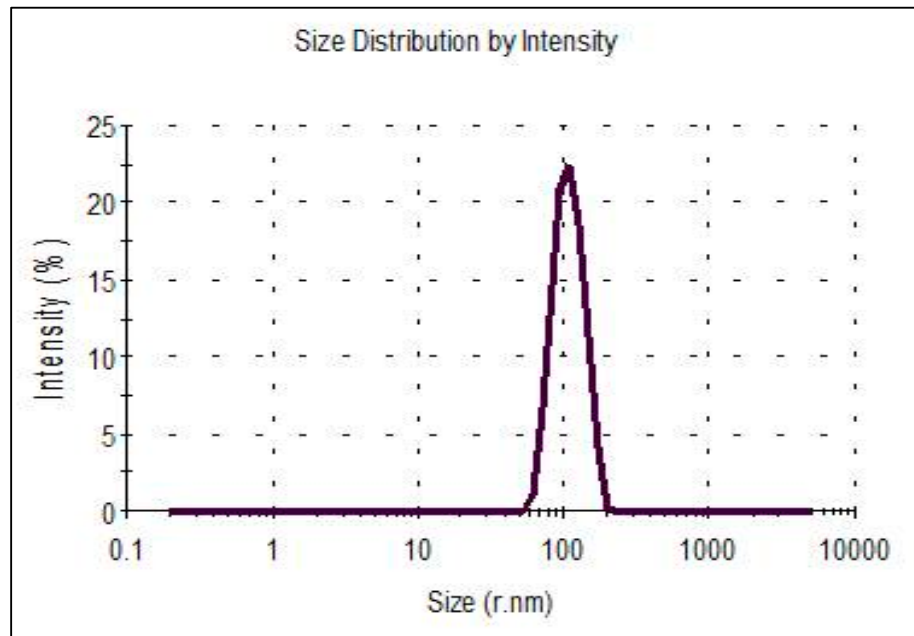


Figure 6. Particle size distribution of ZnONPs synthesized by scallion's peel extract.

3.4. Identification of Functional Groups of ZnONPs by FTIR

FTIR analysis was completed to find out the active bioactive compounds in the scallion's peel. Typical FTIR spectra of synthesized ZnONPs are shown in Figure 7, which have characteristic bands of ZnONPs at 510.3, 603.9, and 790.1 cm^{-1} . The bands from 400–800 are attributed to the weak and strong stretching vibrations of the Zn-O bond. The presence of bands in this region also confirms the formation of ZnONPs. Iqbal and their team also obtained a band at 498.25 cm^{-1} , which was attributed to the Zn-O stretching vibrations [12]. A band obtained at 1122.5 cm^{-1} is attributed to the C-O stretching and also due to the amide group in the synthesized ZnONPs, which was also obtained by Iqbal and their team at 1106.12 cm^{-1} . This particular group might be coming from the peel of scallions. In addition to this, a deep band at 1625.7 cm^{-1} is attributed to the C=O stretching. Moreover, this particular band could also be due to the (-OH) group in the ZnONPs. A small band near 2500 cm^{-1} is due to the atmospheric CO_2 adsorbed on the ZnONPs. A broad band at 3420.1 cm^{-1} is attributed to the (-OH) group present in the ZnONPs. The results obtained here were in close resemblance with earlier results obtained by Modi and Fulekar [38]. A team led by Rajendran and Beley have also obtained similar results for the chemically synthesized and green route synthesized, respectively [44,49]. Iqbal and their team also obtained a band at 3480.15 cm^{-1} , which was due to the alcohols and phenols of OH stretching [12].

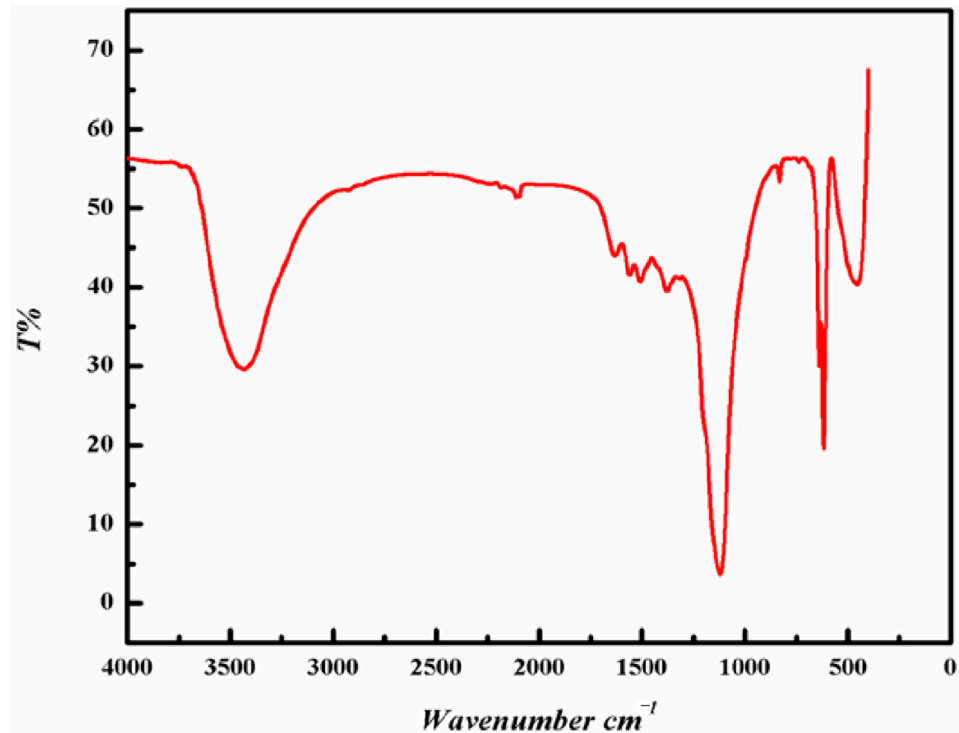


Figure 7. FTIR spectra of synthesized ZnONPs.

3.5. Thermogravimetric Analysis (TGA) and DSC Studies of ZnONPs

The thermal characters of ZnONPs were examined by the TGA, depicted in Figure 8a. The scallion peel mediated synthesized ZnONPs displayed a weight loss (reaction interval area) between ≈ 50 °C (initial temperature $\approx T_i$) and 574 °C (final temperature $\approx T_f$) due to the elimination of physically adsorbed water and the breakdown of organic/hydroxide components [50]. However, the TGA graph showed a descending trend in weight loss up to ≈ 574 °C may be due to the physically adsorbed organic molecules, while before ≈ 50 °C, there is no significant peak regarding weight-loss features. Rambabu and their group also observed the thermal stability of DP-ZnO-NPs with <10 wt% loss up to 700 °C, by using DSC/TG analysis [51]. The ZnONPs were of 30 nm size synthesized by Phoenix dactylifera waste. There is no significant variation in weight loss peaks in the TGA graph after ≈ 574 °C for as prepared ZnO as it is not functionalized with different chemical components [52]. The synthesized ZnO has its crystalline hexagonal geometry (confirmed by XRD), which is often considered a chemically stable phase. However, it is studied that the lightweight organic substances are absorbed onto the stable ZnO surfaces. Therefore, the mass drop curve is clearly obtained by the organic degradation/decompositions while the ZnONPs remained stable with their lattice orientations, and hence, the mass drop does not start at 100% [53]. Figure 8b shows the DSC curve of the synthesized ZnONPs, which revealed endothermic peaks at around 285 °C. The broad peak at around 285 °C is probably due to the loss of chemically adsorbed volatile organic molecules and the formation of ZnONPs [54,55].

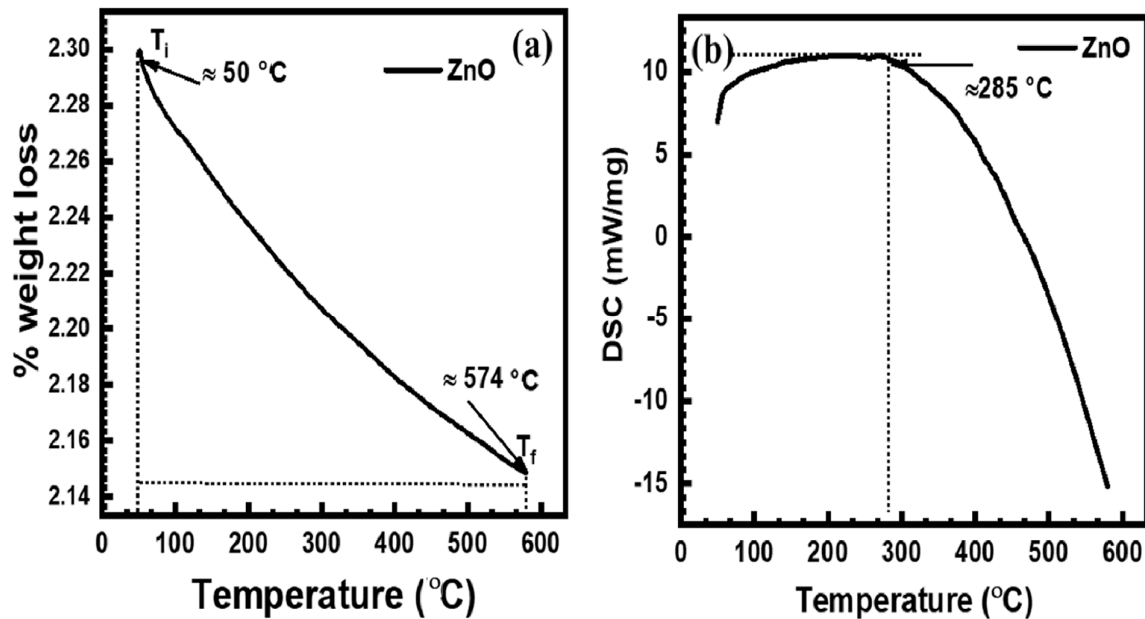


Figure 8. TGA (a) and DSC (b) analysis of ZnONPs synthesized by Scallion's peel.

3.6. Phase Identification of ZnONPs by XRD

The crystallinity and crystallite size of the ZnONPs were studied by using XRD analysis and the XRD profile is shown in Figure 9. The XRD characteristics peaks for the synthesized ZnO crystal particles are located at $2\theta = 31.50^\circ, 34.01^\circ, 36.07^\circ, 47.01^\circ, 56.34^\circ, 62.67^\circ, 66.01^\circ, 67.51^\circ, 69.22^\circ,$ and 76.91° correspond to the crystallographic planes of (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), and (202), respectively.

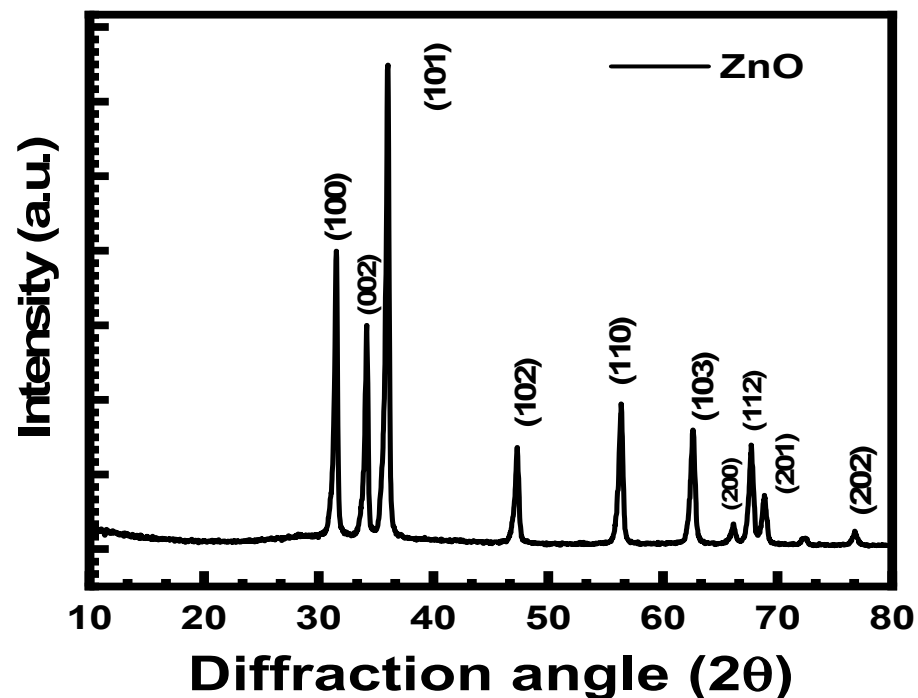


Figure 9. XRD profile of ZnONPs synthesized by scallion's peel.

The diffracted pattern of the XRD indicates a hexagonal crystalline geometry agreeing on the JCPDS card no. 01–007-2551. The average crystallite size of the ZnONPs was 42 nm as calculated by applying the Scherrer equation [24]. Iqbal and team also obtained peaks at 32.37 (100), 34.14 (002), 36.72 (101), 46.79 (102), 57.75 (110), 65.61 (103), 68.14 (112), and 69.94 (201) in the ZnONPs crystalline lattice. The investigators concluded the broader peaks in the synthesized XRD pattern are due to the small size of the ZnONPs [12]. Similar peaks were also reported by Modi and Fulekar 2020 [38], and Modi et al. 2022 [11] for the ZnONPs synthesized by the garlic peel extract and *Allium cepa* peel extract, respectively.

3.7. Physico-Chemical Analysis of the Soil Used

The soil which was used for the experimental studies was analyzed for its physico-chemical properties, for which the collected soil was analyzed for total nitrogen P, K, S, Zn, Fe, Mn, and Cu. Additionally, the collected soil was also screened for various physical parameters, such as conductivity and pH. The total N was about 0.87%, K was 3.65%, Mn (29.1%), and Cu (1.92%) were considered high. While P (5%), Zn (4.2 ppm), and Fe (8.4 ppm) were considered as low and medium, respectively. As far as conductivity and pH are concerned, pH is somewhat near neutral, i.e., 7.6, and conductivity is 1.35, which is directly associated with the ions. The results obtained with the wheat plants are shown in Table 1.

Table 1. Results for wheat saplings.

Treatment	Seed Germination %	Seedling Growth (cm)		Fresh Weight (g)		Dry Weight (g)	
		Root Length	Soot Length	Root	Soot	Root	Soot
Control	45	6.29	9.31	0.042	0.211	0.0113	0.046
50 ppm	60	9.16	11.33	0.124	0.415	0.063	0.081
150 ppm	70	11.59	12.76	0.088	0.570	0.058	0.112
600 ppm	100	9.6	11.35	0.126	0.585	0.044	0.105
900 ppm	100	9.57	10.63	0.126	0.665	0.068	0.109
1200 ppm	65	8.46	9.56	0.074	0.434	0.049	0.071

3.8. Effect of Dosage of ZnONPs on the Seed Growth of the Wheat Plant

Figure 10 shows the various wheat seeds grown after different concentrations of ZnONPs. In the case of control seeds, the seed germination in wheat was noticed at just 45%, whereas an increase in the seed germination was noticed along with a gradual increase in the dosage (ppm) of ZnONPs.

At 50 ppm and 150 ppm, a 60% and 70% increase in the growth of seed germination was noticed, respectively. In addition to this, when the dosage of ZnONPs was 600 ppm, an increase in seed germination was noticed of about 100%. Furthermore, a decrease in seed germination was noticed for instance at 900 ppm, (100%) and at 1200 ppm (70%), respectively. Initially, low seed germination was noticed while using a lower dose of ZnONPs; after which, a slight increase in seed germination was observed with an increase in the dosage of ZnONPs. When the dosage of ZnONPs was higher, wheat plants started showing a phytotoxic effect which could be due to the heavy metal nature of Zn [56]. The ppm at which the wheat sapling showed maximum root length (11.59 cm) was 150 ppm of ZnONPs, and the least growth (6.29 cm) was noticed with the control sapling. As far as shoot length is concerned, the highest growth (12.76 cm) and lowest growth (9.31 cm) at 150 ppm and control, respectively. The ppm at which maximum fresh weight (0.126 g) of wheat plant root was obtained at 600 ppm and 900 ppm, while the lowest (0.042 g) was in the control plant. Whereas in the case of soot weight, the highest was (0.665 g) and the lowest was (0.211 g) at 900 ppm and control, respectively. Among the dry weight of root, the highest was observed (0.068 g) and lowest (0.011 g) at 900 ppm and control, respectively while the highest weight of soot highest was (0.112 g) and lowest (0.046 g) at 150 ppm and

control, respectively. Several investigators have also performed similar work and obtained close results for instance a team led by Adrees and Tondey separately concluded that zinc promotes wheat plant growth as it is an essential micronutrient. Moreover, investigators also concluded that if a high dosage of zinc is used as a micronutrient for the plant, then it may exhibit to phytotoxic effect [26]. As a result, delay in the growth of the plant will be observed, which will be visible in the form of short root or shoot length, wet weight, and dry weight [57,58].

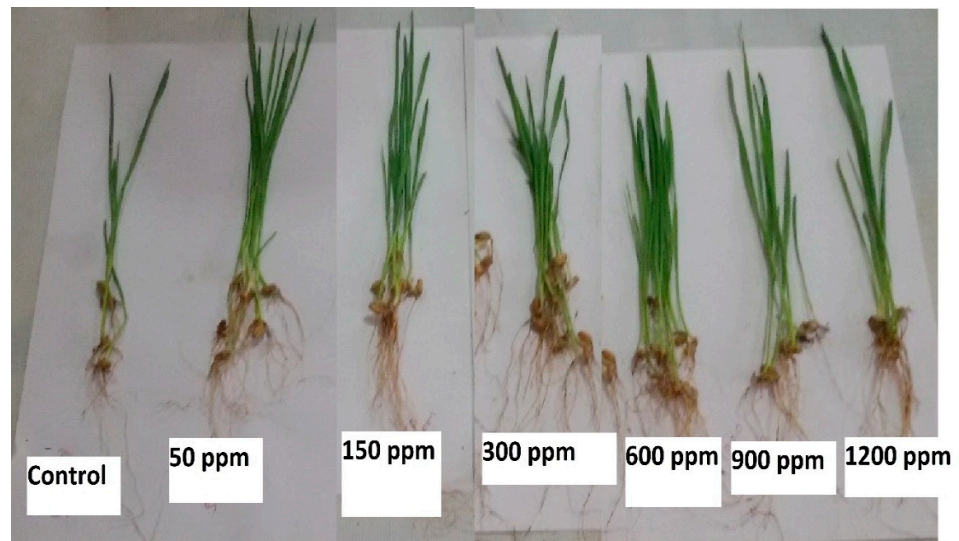


Figure 10. Growth of wheat seeds after treatment with different concentrations of ZnONPs.

4. Removal of Antibiotics and Dye from Wastewater under Visible and UV Light

4.1. Ampicillin Antibiotic Removal from Simulated Wastewater

For studying ampicillin removal from the simulated wastewater samples, about 200 mL of sample was taken in two separate beakers, to which 3 mg ZnONPs was added in each beaker. One beaker was kept in visible light while the other one was under UV light inside a laminar airflow (LAF) along with continuous stirring at 400 rpm with the help of a magnetic stirrer. An initial sample (at 0 min) was collected first for analysis. Furthermore, an aliquot was taken every 10 min to 1 h from both samples and analyzed by an Agilent-made spectrophotometer (Carry win 60, USA). The ampicillin has a maximum absorbance at ($\lambda_{max} = 207 \text{ nm}$), so the UV-Vis absorbance was taken at this particular wavelength.

From the UV analysis of dye removal under visible light, Figure 11a shows the initial sample the intensity was highest. Furthermore, there was slight a decrease in the peak intensity of the ampicillin from 10 min to 60 min. In addition to the peak of ampicillin, there were peaks of ZnONPs also in the samples as it was not filtered or centrifuged before the analysis of the samples.

The ZnONPs based ampicillin removal under UV light also shows that there was slight decrease in the intensity of antibiotic from 0 min to 60 min gradually. In addition to ampicillin peaks, there are several other prominent peaks which also might be due to the ZnONPs present in the samples and/or other components formed during the photo catalytic degradation of ampicillin. From Figure 11b, it is quite obvious that in the initial sample there was no other peaks except for ampicillin, but after that, the samples there were several large and small peaks, which indicates the degradation of the ampicillin into several other products with the increase in the contact time. The percentage degradation of the of ampicillin antibiotics from simulated wastewater was calculated by using this formula.

$$\text{Degradation percentage (\%)} = \frac{\text{Absorbance at zero time} - \text{absorbance at interval time}}{\text{bsorbance at zero time}} \times 100 \quad (1)$$

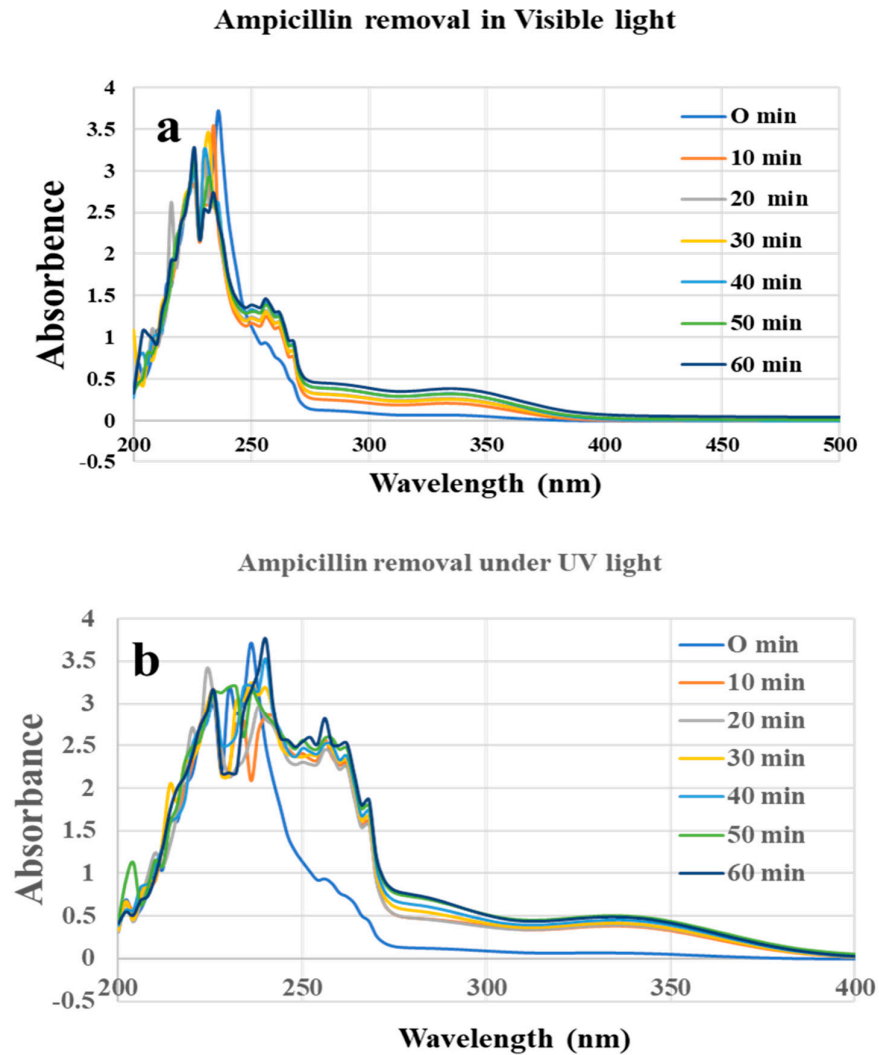


Figure 11. UV–Vis absorbance spectra of ampicillin antibiotic from simulated water under (a) visible light and (b) UV light with time by ZnONPs.

Previously several investigators also reported the nanoparticles-based remediation of several antibiotics from the wastewater, but only a few attempts were made for the ampicillin removal by using biologically synthesized ZnONPs. Zhou and their team remediated the antibiotics present in the swine wastewater in an anaerobic digester with enhanced efficiency [59]. Hassan and their team also summarized various approaches applied for the removal of antibiotics from wastewater [22]. Earlier, Chaba and their team also showed the remediation of amoxicillin from wastewater by using nanocomposite developed by carbon nanofibers coated zinc oxide. The investigators concluded that the developed nanocomposite exhibited maximum adsorption of amoxicillin when the dose of nanocomposite was 156 mg/g, and the kinetic study reveal that the adsorption method could be best described by pseudo-first-order reaction and the equilibrium data filled a Langmuir isotherm model [60]. Musawi and their team also reported the degradation of amoxicillin under UV light by using a nanocomposite ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{bentonite}/\text{TiO}_2$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B}/\text{TiO}_2$)). The antibiotic was removed up to 100% within 60 min in UV light while 98.8% removal was seen under visible light [61]. Moreover, Musawi and their team removed the same antibiotic by using under UV light by using $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{ZIF8}\text{-Ag}$. Here, the authors reported the 100% removal of amoxicillin within 60 min [26,62].

4.2. Methylene Blue Dye Removal from Simulated Wastewater

For studying the MB dye removal by using a photocatalyst, about 3 mg ZnONPs were added in 2 separate beakers having 200 mL of MB dye. One beaker was kept in visible light while the other one was under UV light (Philips 22W) inside a laminar airflow (LAF), under continuous stirring at 400 rpm by using a magnetic stirrer. An initial sample (at 0 min) was collected first for analysis. Furthermore, an aliquot was taken every 10 min to 60 min from both samples and analyzed by a UV-Vis spectrophotometer. The MB dye in distilled water has a maximum absorbance at ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$), so the UV-Vis absorbance was taken at this particular wavelength [63].

Initially, there was a strong intensity peak for the methylene blue dye at 665 nm, which gradually decreased with respect to time (0 min to 60 min) as evident from Figure 12a. The intensity of the peak gradually decreased from 0 min to 30 min; after which, the peak intensity increased. From Figure 12a, it is clear that the least concentration of methylene blue has reached after 30 min; after which, the concentration of dye increased in the sample. This could be due to the ZnONPs that might have reached equilibrium; after which, desorption started to occur.

Figure 12b indicates the methylene blue dye removal under UV light. From Figure 12b, it is clear that the highest intensity peak was at 0 min and there was a sudden decrease in the intensity of the peak at 10 min. After 10 min, the intensity of the peak reached much lower indicating the removal of the majority of the MB dye under UV light. The lowest intensity was obtained at 50 min; after which, there was a slight increase in the intensity of MB dye.

Previously several investigators have also remediated the MB dye from the wastewater or from simulated water by using ZnONPs as nano photocatalysts under visible and UV light. For instance, Nguyen and Nguyen 2020 reported the removal of MB dye from wastewater by using ZnONPs synthesized at different temperatures (450 °C, 550 °C, 650 °C, and 750 °C, respectively) by thermal decomposition method. The investigators observed that after 40 min about 99% MB dye was removed under UV light. The photocatalytic degradation of MB dye followed a first-order reaction [64]. Here, both investigators also assessed the nano photocatalyst for their reusability. Fouda and their colleagues synthesized 3–33 nm ZnONPs by using marine green macroalgae, *Ulva fasciata*. Furthermore, the investigators used the ZnONPs for the removal of MB dye under dark and visible light conditions. Moreover, the materials were also used for the antimicrobial activity and reusability cycle of ZnONPs. The investigators showed that the maximum dye removal percentage was ($84.9 \pm 1.2\%$) after 2 h 20 min when the dosage of ZnONPs was 1.0 mg mL^{-1} , at 7 pH and at 35 °C under UV light. Moreover, the removal percentage of MB dye was only $53.4 \pm 0.7\%$ in dark conditions under similar parameters [65]. In another experiment, Fouda and their team developed 10–55 nm sized nanocomposites from the varying concentration of copper oxide NPs and ZnONPs, synthesized by using biomass filtrate of *Penicillium corylophilum* As-1 (fungus). Investigators concluded that when the concentration of Zn was increased in the nanocomposite, the size of the nanocomposite also increased. The maximum MB dye removal obtained was 97% after 1 h and 25 min by using $\text{CuO/ZnO}_{20/80}$ nanocomposite [66]. Patwa and their group synthesized ~250 nm ZnONPs by using fresh lemon juice and zinc acetate. The size of the ZnONPs was confirmed by using diffraction light scattering (DLS). The authors observed a 25% reduction in MB dye under UV light within 30 min. Kahsay and their group synthesized ZnONPs, from an aqueous leaf extract of *Dolichos Lablab* L. (source of reducing and capping agent), of average particle size 29 nm. The investigators removed MB dye along with rhodamine B and orange II under visible and near UV light. The MB dye was removed up to 80% at 11 pH in 210 min [67]. Rambabu and their group synthesized ZnONPs of a mean size of 30 nm by using *Phoenix dactylifera* waste. The removal percentage of MB dye was about 90% [51]. Table 2 shows various biological synthesized ZnONPs and their application for removal of MB dye under UV-light.

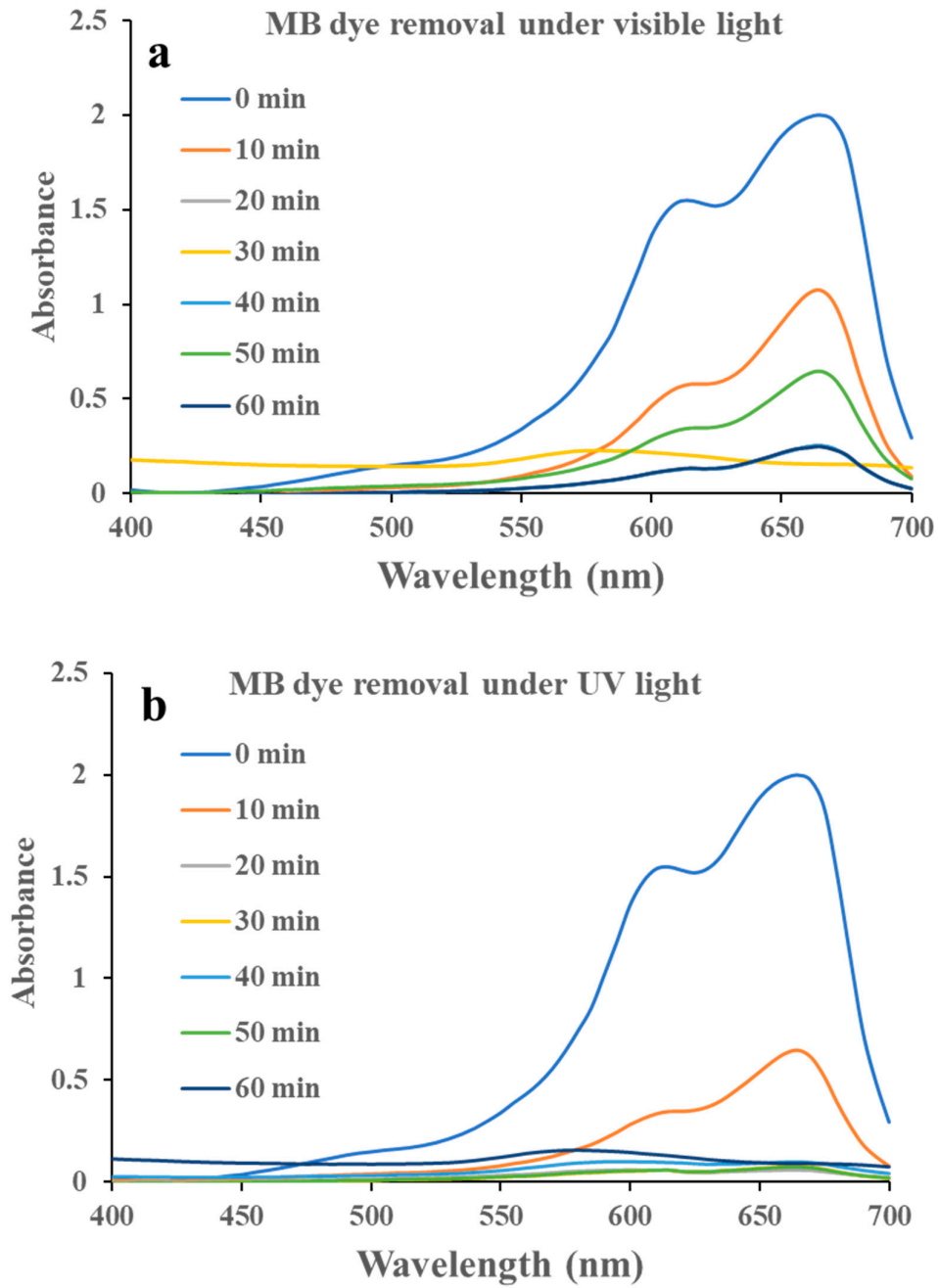


Figure 12. UV–Vis absorbance spectra of methylene blue dye from simulated water under (a) visible light and (b) UV light with time by ZnONPs.

Table 2. Photocatalytic degradation of MB dye by using plant and microbe-assisted ZnONPs under UV light and solar irradiation.

ZnO Photocatalyst	Precursor	Plant/Microbe Used	Size and Shape	Synthesis Method	Dosage of Phtocatalyst	Percentage Removal	Degradation Rate/Time	Ref.
ZnONPs				TD		99	40	[64]
		<i>Ulva fasciata</i>	3–33 nm	Phyco-assisted	1.0 mg mL ⁻¹	~85	140	[65]
CuO-ZnONPs NC		<i>Penicillium corylophilum</i> As-1	10–55 nm			97%	85	[66]
ZnONPs		<i>Phoenix dactylifera</i> waste	30 nm			90%		[51]
ZnO NPs	Zn acetate		29 nm		1 g L ⁻¹	80%	210 min	
ZnO cubes		Fresh lemon juice	Hexagonal rods (250 nm width and 1000 nm length), Cubes (250 nm)	Sol gel	-	25%	30 min	[68]
ZnO flowers	Zn nitrate	<i>Codonopsis lacceolata</i> root (Co-precipitation)	Flower, 500 nm			90.3%	40 min	[69]
ZnONPs	Zn nitrate	<i>Camelia sinesis</i> leaves	Sphere 8 mm			55–99%		
ZnO NPs		Garlic peel extract (GPE)	Rod and hexagonal 7.77 nm	Chemical-precipitation		65.8 (10 ppm)		[70]
ZnO/crystalline nanocellulose nanocomposite		GPE	59.51 nm	Chemical-precipitation		88.82 (10 ppm)		[70]
ZnONPs	Zinc nitrate					90.5%	180 min	
Spherical ZnONPs	ZnCl ₂	Scallion peel	50–90 nm	Chemical co-precipitation				This study

5. Dye Removal Mechanism

Here, in the present study, the UV light-based photocatalytic degradation showed better results for MB dye removal in comparison to visible light. The UV-light-based remediation of MB dye involved various phenomena, such as photoexcitation and separation, and hence, migration of charges from the valence band (VB) to the conductance band (CB) of nano photocatalyst. In addition to these events, there is also a surface oxidation-reduction process [66,71]. In the presence of UV light, the surface of ZnONPs is struck by photons ($h\nu$) of light, which is almost equal to or more than the BG of ZnO. Consequently, there is the excitation of electrons, which forms electron–hole pairs. From these electron-hole pairs; the former is transferred to the VB while the latter is transferred to CB as shown in the equation. Equation (2). The electrons, which are generated over here, are carried to the surface of the ZnONPs, which are involved in the redox reactions. The h^+ on the VB interacts with the H_2O or OH^- (hydroxide ions) forming $\bullet OH$ (hydroxyl radicals), according to equation (III). The electrons present on the CB react with the O_2 molecule and form superoxide anion radical ($\bullet O_2^-$). This event is followed by the production of hydrogen peroxide (H_2O_2), according to Equations (4)–(6). In the last step, the produced radical species reacts with MB dye and transforms into intermediate products that will be hydrolyzed into harmless products (i.e., CO_2 and H_2O) according to Equation (7) [72,73] Figure 13



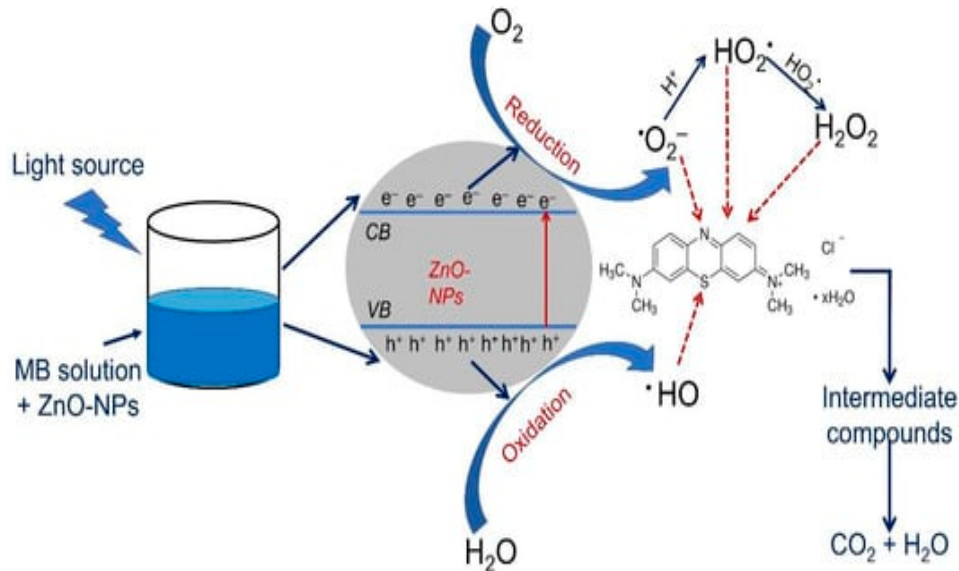
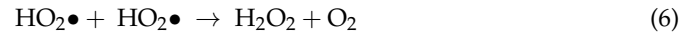
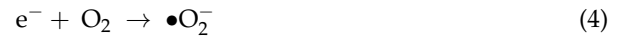
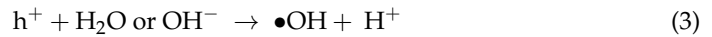


Figure 13. Mechanism of photocatalytic degradation of MB dye under UV-light adapted from.

6. Conclusions

There are several elements and their oxides that act as important nutrients for the developing plants, but its excess quantity may lead to the toxicity to the plant. Zinc and zinc oxide nanoparticles are essential nutrients required for various metabolic activities. Zinc oxide nanoparticles synthesized by biological routes, such as a plant, could solve the problem of biocompatibility since the plant extract acts as a source of capping agents. The ZnONPs synthesized by scallion's peel were of size 40–100 nm (spherical-shaped) and above 200 nm (rod-shaped), which have several functional groups as confirmed by the FTIR. It was found that ZnONPs enhance the growth of seeds up to certain dosages; after which, the concentration of element reaches a toxic level and affects the plant. The obtained results show that ZnONPs at lower to high dose increases seedling growth, seed germination percentage, and fresh and dry weight indicating that the dose of ZnONPs up to 600 ppm is not toxic for wheat plants. Both antibiotic and methylene blue dye removal study was carried out under visible and UV-light for one hour. The remediation study found that remediation of both ampicillin and methylene blue dye was efficient under UV light under similar reaction parameters from the simulated wastewater by the ZnONPs. Thus, it is possible to utilize scallion for the green synthesis of ZnONPs and could apply them for the remediation of ampicillin and methylene blue dyes under visible and UV light effectively and efficiently in simulated and wastewater water.

Author Contributions: Conceptualization, S.S., H.A., V.K.Y., S.M., A.P. (Ashish Patel) and N.C.; Data curation, V.K.Y., S.S., K.K.Y., A.G. and S.H.K.; methodology, S.S., H.A., M.M.S.C.-P., S.M. and S.H.K.; validation, K.K.Y., S.M., M.M.S.C.-P. and V.K.Y.; formal analysis, A.P. (Ashish Patel), S.H.K., V.K.Y., H.A. and A.G.; resources, K.K.Y., A.P. (Aradhana Patel), M.M.S.C.-P. and S.H.K.; writing—original draft preparation, S.S., V.K.Y., K.K.Y., N.C., S.M., A.P. (Aradhana Patel), M.M.S.C.-P. and A.G.,

writing—review and editing, N.C., H.A., V.K.Y., S.M., A.G., N.C., M.M.S.C.-P. and S.H.K.; supervision, V.K.Y., K.K.Y., A.G., N.C. and V.K.Y.; project administration, V.K.Y., K.K.Y. and A.P. (Ashish Patel); Funding acquisition, A.P. (Ashish Patel); H.A., A.G., S.S. and M.M.S.C.-P.; Investigation, A.P. (Ashish Patel), N.C., V.K.Y. and S.H.K.; Software's, K.K.Y., M.M.S.C.-P. and N.C.; Visualization, S.S., V.K.Y. and A.P. (Aradhana Patel). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Researchers Supporting Project number (RSPD2023R604), King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All relevant data are included within the article.

Conflicts of Interest: All authors declare that there is no conflict of interest.

References

1. Yadav, V.K.; Gnanamoorthy, G.; Ali, D.; Bera, S.P.; Roy, A.; Kumar, G.; Choudhary, N.; Kalasariya, H.; Basnet, A. Cytotoxicity, Removal of Congo Red Dye in Aqueous Solution Using Synthesized Amorphous Iron Oxide Nanoparticles from Incense Sticks Ash Waste. *J. Nanomater.* **2022**, *2022*, 5949595. [[CrossRef](#)]
2. Khayal, A.; Dawane, V.; Amin, M.A.; Tirth, V.; Yadav, V.K.; Algahtani, A.; Khan, S.H.; Islam, S.; Yadav, K.K.; Jeon, B.-H. Advances in the methods for the synthesis of carbon dots and their emerging applications. *Polymers* **2021**, *13*, 3190. [[CrossRef](#)]
3. Spoială, A.; Ilie, C.-I.; Truşcă, R.-D.; Oprea, O.-C.; Surdu, V.-A.; Vasile, B.; Fica, A.; Fica, D.; Andronescu, E.; Diţu, L.-M. Zinc oxide nanoparticles for water purification. *Materials* **2021**, *14*, 4747. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Al-Mamun, R.; Hasan, R.; Ahommed, S.; Bacchu, S.; Ali, R.; Khan, Z.H. Nanofertilizers towards sustainable agriculture and environment. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *23*, 101658. [[CrossRef](#)]
5. Verma, P.; Madamwar, D. Production of ligninolytic enzymes for dye decolorization by cocultivation of white-rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *Phanerochaete chrysosporium* under solid-state fermentation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2002**, *102*, 109–118. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Khan, S.H.; Pathak, B. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2020**, *13*, 100290. [[CrossRef](#)]
7. Demissie, M.G.; Sabir, F.K.; Edossa, G.D.; Gonfa, B.A. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of *Lippia adoensis* (Koseret) and Evaluation of Its Antibacterial Activity. *J. Chem.* **2020**, *2020*, 7459042. [[CrossRef](#)]
8. Naseer, M.; Aslam, U.; Khalid, B.; Chen, B. Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of *Cassia fistula* and *Melia azadarach* and their antibacterial potential. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9055. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Ameen, F.; Alsamhary, K.; Alabdullatif, J.A.; Alnadhari, S. A review on metal-based nanoparticles and their toxicity to beneficial soil bacteria and fungi. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *213*, 112027. [[CrossRef](#)]
10. Alamdari, S.; Ghamsari, M.S.; Lee, C.; Han, W.; Park, H.-H.; Tafreshi, M.J.; Afarideh, H.; Ara, M.H.M. Preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *sambucus ebulus*. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 3620. [[CrossRef](#)]
11. Modi, S.; Yadav, V.K.; Choudhary, N.; Alswieleh, A.M.; Sharma, A.K.; Bhardwaj, A.K.; Khan, S.H.; Yadav, K.K.; Cheon, J.-K.; Jeon, B.-H. Onion Peel Waste Mediated-Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Phytotoxicity on Mung Bean and Wheat Plant Growth. *Materials* **2022**, *15*, 2393. [[CrossRef](#)]
12. Iqbal, J.; Abbasi, B.A.; Yaseen, T.; Zahra, S.A.; Shahbaz, A.; Shah, S.A.; Uddin, S.; Ma, X.; Raouf, B.; Kanwal, S.; et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Elaeagnus angustifolia* L. leaf extracts and their multiple in vitro biological applications. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 20988. [[CrossRef](#)]
13. Fakhari, S.; Jamzad, M.; Kabiri Fard, H. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A comparison. *Green Chem. Lett. Rev.* **2019**, *12*, 19–24. [[CrossRef](#)]
14. Usman, M.; Farooq, M.; Wakeel, A.; Nawaz, A.; Alam Cheema, S.A.; Rehman, H.U.; Ashraf, I.; Sanaullah, M. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Sci. Total Environ.* **2020**, *721*, 137778. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Li, C.; Song, B.-Y.; Teng, Y.; Zhang, X.-F.; Deng, Z.-P.; Xu, Y.-M.; Huo, L.-H.; Gao, S. Biomass-derived hierarchical porous ZnO microtubules for highly selective detection of ppb-level nitric oxide at low temperature. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, *333*, 129627. [[CrossRef](#)]
16. Mansour, A.T.; Alprol, A.E.; Khedawy, M.; Abualnaja, K.M.; Shalaby, T.A.; Rayan, G.; Ramadan, K.M.A.; Ashour, M. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Red Seaweed for the Elimination of Organic Toxic Dye from an Aqueous Solution. *Materials* **2022**, *15*, 5169. [[CrossRef](#)]
17. Rajendran, S.; Wanale, S.G.; Gacem, A.; Yadav, V.K.; Ahmed, I.A.; Algethami, J.S.; Kakodiya, S.D.; Modi, T.; Alsuhaibani, A.M.; Yadav, K.K.; et al. Nanostructured Iron Oxides: Structural, Optical, Magnetic, and Adsorption Characteristics for Cleaning Industrial Effluents. *Crystals* **2023**, *13*, 472. [[CrossRef](#)]

18. Mallikarjunaswamy, C.; Parameswara, P.; Pramila, S.; Nagaraju, G.; Deepakumari, H.N.; Ranganatha, V.L. Green and facile synthesis of zinc oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic organic pollutant degradation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33*, 20361–20372. [[CrossRef](#)]
19. Adegoke, O.R.; Oyewole, R.O.; Lasisi, B.M.; Bello, O.S. Abatement of organic pollutants using fly ash based adsorbents. *Water Sci. Technol.* **2017**, *76*, 2580–2592. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Rawat, K. Organic pollutants in wastewater and its remediation approaches using graphene adsorbent. *Int. J. Agric. Appl. Sci.* **2021**, *2*, 8–13. [[CrossRef](#)]
21. Hassan, M.; Zhu, G.; Lu, Y.-Z.; Al-Falahi, A.H.; Lu, Y.; Huang, S.; Wan, Z. Removal of antibiotics from wastewater and its problematic effects on microbial communities by bioelectrochemical technology: Current knowledge and future perspectives. *Environ. Eng. Res.* **2020**, *26*, 190405. [[CrossRef](#)]
22. Yadav, V.K.; Amari, A.; Gacem, A.; Elboughdiri, N.; Eltayeb, L.B.; Fulekar, M.H. Treatment of Fly-Ash-Contaminated Wastewater Loaded with Heavy Metals by Using Fly-Ash-Synthesized Iron Oxide Nanoparticles. *Water* **2023**, *15*, 908. [[CrossRef](#)]
23. Zhou, Q.; Li, X.; Wu, S.; Zhong, Y.; Yang, C. Enhanced Strategies for Antibiotic Removal from Swine Wastewater in Anaerobic Digestion. *Trends Biotechnol.* **2020**, *39*, 8–11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Alameri, A.A.; Alfilh, R.H.C.; Awad, S.A.; Zaman, G.S.; Al-Musawi, T.J.; Joybari, M.M.; Balarak, D.; McKay, G. Ciprofloxacin adsorption using magnetic and ZnO nanoparticles supported activated carbon derived from *Azolla filiculoides* biomass. *Biomass-Convert. Biorefinery* **2022**, 1–14. [[CrossRef](#)]
25. Yilmaz, M.; Al-Musawi, T.J.; Saloot, M.K.; Khatibi, A.D.; Baniasadi, M.; Balarak, D. Synthesis of activated carbon from *Lemna* minor plant and magnetized with iron (III) oxide magnetic nanoparticles and its application in removal of Ciprofloxacin. *Biomass-Convert. Biorefinery* **2022**. [[CrossRef](#)]
26. Kyzas, G.Z.; Mengelizadeh, N.; Saloot, M.K.; Mohebi, S.; Balarak, D. Sonochemical degradation of ciprofloxacin by hydrogen peroxide and persulfate activated by ultrasound and ferrous ions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, *642*, 128627. [[CrossRef](#)]
27. Balarak, D.; Mahvi, A.H.; Shahbaksh, S.; Wahab, A.; Abdala, A. Adsorptive removal of azithromycin antibiotic from aqueous solution by *azolla filiculoides*-based activated porous carbon. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3281. [[CrossRef](#)]
28. Levofloxacin, D.; Hu, B.; Yang, L.; Al-Musawi, T.J.; Qasim Almajidi, Y.; Al-Essa, E.M.; Romero-Parra, R.M.; Alwaily, E.R.; Mengelizadeh, N.; Ganji, F.; et al. Levofloxacin Adsorption onto MWCNTs/CoFe₂O₄ Nanocomposites: Mechanism, and Modeling Using Non-Linear Kinetics and Isotherm Equations. *Magnetochemistry* **2022**, *9*, 9. [[CrossRef](#)]
29. El-Azazy, M.; El-Shafie, A.S.; Yousef, B.A.-S. Green tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue: Structuring of a novel adsorbent using full factorial design. *Molecules* **2021**, *26*, 6138. [[CrossRef](#)]
30. Tsade Kara, H.; Anshebo, S.T.; Sabir, F.K.; Adam Workineh, G. Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater Using Periodiated Modified Nanocellulose. *Int. J. Chem. Eng.* **2021**, *2021*, 9965452. [[CrossRef](#)]
31. Mir, I.A.; Singh, I.; Birajdar, B.; Rawat, K. A Facile Platform for Photocatalytic Reduction of Methylene Blue Dye by CdSe-TiO₂ Nanoparticles. *Water Conserv. Sci. Eng.* **2017**, *2*, 43–50. [[CrossRef](#)]
32. Bayomie, O.S.; Kandeel, H.; Shoeib, T.; Yang, H.; Youssef, N.; El-Sayed, M.M.H. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 7824. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Patel, H.; Yadav, V.K.; Yadav, K.K.; Choudhary, N.; Kalasariya, H.; Alam, M.M.; Gacem, A.; Amanullah, M.; Ibrahim, H.A.; Park, J.-W.; et al. A Recent and Systemic Approach towards Microbial Biodegradation of Dyes from Textile Industries. *Water* **2022**, *14*, 3163. [[CrossRef](#)]
34. Gnanamoorthy, G.; Karthikeyan, V.; Ali, D.; Kumar, G.; Yadav, V.K.; Narayanan, V. Global popularization of CuNiO₂ and their rGO nanocomposite loaded to the photocatalytic properties of methylene blue. *Environ. Res.* **2022**, *204*, 112338. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Modi, S.; Yadav, V.K.; Gacem, A.; Ali, I.H.; Dave, D.; Khan, S.H.; Yadav, K.K.; Rather, S.-U.; Ahn, Y.; Son, C.T.; et al. Recent and Emerging Trends in Remediation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Water* **2022**, *14*, 1749. [[CrossRef](#)]
36. Choudhary, N.; Yadav, V.K.; Yadav, K.K.; Almohana, A.I.; Almojil, S.F.; Gnanamoorthy, G.; Kim, D.-H.; Islam, S.; Kumar, P.; Jeon, B.-H. Application of green synthesized mmt/ag nanocomposite for removal of methylene blue from aqueous solution. *Water* **2021**, *13*, 3206. [[CrossRef](#)]
37. Azzaz, A.; Jellali, S.; Hamed, N.; El Jery, A.; Khezami, L.; Assadi, A.; Amrane, A. Photocatalytic treatment of wastewater containing simultaneous organic and inorganic pollution: Competition and operating parameters effects. *Catalysts* **2021**, *11*, 855. [[CrossRef](#)]
38. Modi Shreya Fulekar, M.H. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using garlic skin extract and its characterization. *J. Nanostruct.* **2020**, *10*, 20–27. [[CrossRef](#)]
39. Jayarambabu, N. Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata* L.) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. *Int. J. Curr. Eng. Technol.* **2014**, *4*, 5.
40. Shamhari, N.M.; Wee, B.S.; Chin, S.F.; Kok, K.Y. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chim. Slov.* **2018**, *65*, 578–585. [[CrossRef](#)]
41. Talam, S.; Karumuri, S.R.; Gunnam, N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *ISRN Nanotechnol.* **2012**, *2012*, 372505. [[CrossRef](#)]

42. Khan, S.H.; Pathak, B.; Fulekar, M.H. Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of chlorpyrifos by novel Fe: ZnO nanocomposite material. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2018**, *3*, 13. [[CrossRef](#)]
43. Khan, S.H.; Pathak, B.; Fulekar, M.H. A study on the influence of metal (Fe, Bi, and Ag) doping on structural, optical, and antimicrobial activity of ZnO nanostructures. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2020**, *3*, 551–569. [[CrossRef](#)]
44. Khan, S.H.; Rajendran, S.; Pathak, B.; Fulekar, M.H. Development of zinc oxide nanoparticle by sonochemical method and study of their physical and optical properties. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1724*, 020108. [[CrossRef](#)]
45. Khan, S.H.; Yadav, V.K.; Ali, D.; Varghese, R. Influence of precursor ions on the structural morphological and optical properties of ZnO nanostructure and cytotoxicity on murine NIH 3T3 cells. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 477–489. [[CrossRef](#)]
46. Talodthaisong, C.; Plaeyao, K.; Mongseetong, C.; Boonta, W.; Srichaiyapol, O.; Patramanon, R.; Kayunkid, N.; Kulchat, S. The decoration of ZnO nanoparticles by gamma aminobutyric acid, curcumin derivative and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and antibacterial evaluation. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 442. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Haque, J.; Bellah, M.; Hassan, R.; Rahman, S. Synthesis of ZnO nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties. *Nano Express* **2020**, *1*, 010007. [[CrossRef](#)]
48. Aldalbahi, A.; Alterary, S.; Almoghim, R.A.A.; Awad, M.; Aldosari, N.; Alghannam, S.F.; Alabdian, A.N.; Alharbi, S.; Alateeq, B.A.M.; Al Mohsen, A.A.; et al. Greener Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles: Characterization and Multifaceted Applications. *Molecules* **2020**, *25*, 4198. [[CrossRef](#)]
49. Sadak, M.S.; Bakry, B.A. Zinc-oxide and nano ZnO oxide effects on growth, some biochemical aspects, yield quantity, and quality of flax (*Linum uitatissimum* L.) in absence and presence of compost under sandy soil. *Bull. Natl. Res. Cent.* **2020**, *44*, 98. [[CrossRef](#)]
50. Siddiqi, K.S.; Rahman, A.U.; Tajuddin; Husen, A. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 141. [[CrossRef](#)]
51. Rambabu, K.; Bharath, G.; Banat, F.; Show, P.L. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Phoenix dactylifera waste as bioreductant for effective dye degradation and antibacterial performance in wastewater treatment. *J. Hazard Mater.* **2021**, *402*, 123560. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Król, A.; Pomastowski, P.; Rafińska, K.; Railean-Plugaru, V.; Buszewski, B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *249*, 37–52. [[CrossRef](#)]
53. Chiang, C.-T.; Roberts, J.T. Surface Functionalization of Zinc Oxide Nanoparticles: An Investigation in the Aerosol State. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5237–5242. [[CrossRef](#)]
54. Ringu, T.; Ghosh, S.; Das, A.; Pramanik, N. Zinc oxide nanoparticles: An excellent biomaterial for bioengineering applications. *Emergent Mater.* **2022**, *5*, 1629–1648. [[CrossRef](#)]
55. Manojkumar, U.; Kaliannan, D.; Venkatesan, S.; Balasubramanian, B.; Kamyab, H.; Mussa, Z.H.; Jayanthi, P.; Mesbah, M.; Chelliapan, S.; Palaninaicker, S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Brassica oleracea* var. botrytis leaf extract: Photocatalytic, antimicrobial and larvicidal activity. *Chemosphere* **2023**, *323*, 138263. [[CrossRef](#)]
56. Savassa, S.M.; Duran, N.M.; Rodrigues, E.S.; de Almeida, E.; van Gestel, C.A.M.; Bompadre, T.F.V.; de Carvalho, H.W.P. Effects of ZnO Nanoparticles on *Phaseolus vulgaris* Germination and Seedling Development Determined by X-ray Spectroscopy. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 6414–6426. [[CrossRef](#)]
57. Adrees, M.; Khan, Z.S.; Hafeez, M.; Rizwan, M.; Hussain, K.; Asrar, M.; Alyemeni, M.N.; Wijaya, L.; Ali, S. Foliar exposure of zinc oxide nanoparticles improved the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) and decreased cadmium concentration in grains under simultaneous Cd and water deficient stress. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *208*, 111627. [[CrossRef](#)]
58. Tondey, M.; Kalia, A.; Singh, A.; Dheri, G.; Taggar, M.; Nepovimova, E.; Krejcar, O.; Kuca, K. Seed priming and coating by nano-scale zinc oxide particles improved vegetative growth, yield and quality of fodder maize (*Zea mays*). *Agronomy* **2021**, *11*, 729. [[CrossRef](#)]
59. Yadav, V.K.; Amari, A.; Wanale, S.G.; Osman, H.; Fulekar, M.H. Synthesis of Floral-Shaped Nanosilica from Coal Fly Ash and Its Application for the Remediation of Heavy Metals from Fly Ash Aqueous Solutions. *Sustainability* **2023**, *15*, 2612. [[CrossRef](#)]
60. Chaba, J.M.; Nomngongo, P.N. Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite. *Emerg. Contam.* **2019**, *5*, 143–149. [[CrossRef](#)]
61. Al-Musawi, T.J.; Yilmaz, M.; Ramírez-Coronel, A.A.; Al-Awsi, G.R.L.; Alwaily, E.R.; Asghari, A.; Balarak, D. Degradation of amoxicillin under a UV or visible light photocatalytic treatment process using Fe₂O₃/bentonite/TiO₂: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption, and toxicology studies. *Optik* **2023**, *272*, 170230. [[CrossRef](#)]
62. Al-Musawi, T.J.; Alghamdi, M.I.; Alhachami, F.R.; Zaidan, H.; Mengelizadeh, N.; Asghar, A.; Balarak, D. The application of a new recyclable photocatalyst γ -Fe₂O₃@SiO₂@ZIF8-Ag in the photocatalytic degradation of amoxicillin in aqueous solutions. *Environ. Monit. Assess.* **2023**, *195*, 372. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
63. Fernández-Pérez, A.; Valdés-Solís, T.; Marbán, G. Visible light spectroscopic analysis of Methylene Blue in water; the resonance virtual equilibrium hypothesis. *Dye. Pigment.* **2019**, *161*, 448–456. [[CrossRef](#)]
64. Nguyen, N.T.; Nguyen, V.A. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of ZnO Nanomaterials Prepared by a Green, Nonchemical Route. *J. Nanomater.* **2020**, *2020*, 1768371. [[CrossRef](#)]
65. Fouda, A.; Eid, A.M.; Abdelkareem, A.; Said, H.A.; El-Belely, E.F.; Alkhalifah, D.H.M.; Alshallash, K.S.; Hassan, S.E.-D. Phyco-Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles Using Marine Macroalgae, *Ulva fasciata* Delile, Characterization, Antibacterial Activity, Photocatalysis, and Tanning Wastewater Treatment. *Catalysts* **2022**, *12*, 756. [[CrossRef](#)]

66. Fouda, A.; Salem, S.S.; Wassel, A.R.; Hamza, M.F.; Shaheen, T.I. Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano-photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye. *Heliyon* **2020**, *6*, e04896. [[CrossRef](#)]
67. Kahsay, M.H.; Tadesse, A.; RamaDevi, D.; Belachew, N.; Basavaiah, K. Green synthesis of zinc oxide nanostructures and investigation of their photocatalytic and bactericidal applications. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 36967–36981. [[CrossRef](#)]
68. Patwa, R.; Saha, N.; Saha, P. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles, their characterization and utilization for photocatalytic removal of methylene blue. *Pray. Rasayan* **2021**, *5*. [[CrossRef](#)]
69. Lu, J.; Ali, H.; Hurh, J.; Han, Y.; Batjikh, I.; Rupa, E.J.; Anandapadmanaban, G.; Park, J.K.; Yang, D.-C. The assessment of photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles from the roots of *Codonopsis lanceolata* synthesized by one-pot green synthesis method. *Optik* **2019**, *184*, 82–89. [[CrossRef](#)]
70. Modi, S.; Fulekar, M.H. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and zinc oxide/cellulose nanocrystals nanocomposite for photocatalytic degradation of Methylene blue dye under solar light irradiation. *Nanotechnol. Environ. Eng.* **2020**, *5*, 18. [[CrossRef](#)]
71. Elfeky, A.S.; Salem, S.S.; Elzaref, A.S.; Owda, M.E.; Eladawy, H.A.; Saeed, A.M.; Awad, M.A.; Abou-Zeid, R.E.; Fouda, A. Multifunctional cellulose nanocrystal/metal oxide hybrid, photo-degradation, antibacterial and larvicidal activities. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *230*, 115711. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
72. Fagier, M.A. Plant-Mediated Biosynthesis and Photocatalysis Activities of Zinc Oxide Nanoparticles: A Prospect towards Dyes Mineralization. *J. Nanotechnol.* **2021**, *2021*, 6629180. [[CrossRef](#)]
73. Fouda, A.; Hassan, S.E.-D.; Saied, E.; Hamza, M.F. Photocatalytic degradation of real textile and tannery effluent using biosynthesized magnesium oxide nanoparticles (MgO-NPs), heavy metal adsorption, phytotoxicity, and antimicrobial activity. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105346. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



Biosynthesis of ZnO NPs and ZnO||CuO NC using *Retama monosperma* L. (Boiss) stems extract and their cationic dyes removal from wastewater under direct sunlight irradiation

Soufiane Soltani^{1,2} · Amel Gacem²

Received: 22 October 2024 / Revised: 2 January 2025 / Accepted: 9 January 2025
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2025

Abstract

The global challenge of water pollution caused by hazardous chemicals and dyes necessitates the development of eco-friendly wastewater treatment technologies. Investigations are currently focused on nanomaterials owing to their exceptional capability to eliminate both inorganic and organic pollutants from wastewater. This study investigates the synthesis of zinc oxide nanoparticles ZnO NPs and zinc oxide|| copper oxide nanocomposite ZnO||CuO NC with a 0.65:0.35 ratio via a low-cost, environmentally friendly method using *Retama monosperma* L. (Boiss). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (FESEM-EDS), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and micro-Raman spectroscopy were used to study the biomedical nanoparticles. These analyses confirmed the successful formation of ZnO NPs and ZnO||CuO NC. The FTIR tests showed strong peaks in the 400–600 cm^{-1} range. These were the metal oxide bonds, such as Zn-O and Cu-O. UV-Vis DRS showed that the bandgap energy decreased from 3.29 eV for ZnO NPs to 3.03 eV for ZnO||CuO NC. FESEM images revealed a spherical morphology for ZnO (49 nm) and a combination of spherical and hexagonal shapes for ZnO||CuO NC (61 nm). In an open environment and under natural conditions, the photocatalytic performance of ZnO||CuO NC demonstrated superior efficiency in removing rhodamine b (Rh-b) and crystal violet (CV). Over 120 min, the efficiency increased from 74.66 to 95.58% for Rh-b and from 97.39 to 99.35% for CV, outperforming pristine ZnO NPs. Kinetic analysis revealed that ZnO NPs showed pseudo-first-order kinetics, whereas ZnO||CuO NC followed pseudo-second-order kinetics.

Keywords *Retama monosperma* L. (Boiss) · Photocatalytic · Dye removal · Wastewater · Sunlight

1 Introduction

One of the greatest challenges facing humanity today is water pollution [1]. Untreated wastewater presents a significant threat to the ecosystem, particularly water resources, due to the discharge of harmful inorganic and organic

contaminants from households and industries [2, 3]. Treating effluents using eco-friendly methods is essential before their release into the environment to mitigate their highly detrimental effects on ecosystems, including plants, animals, microorganisms, and humans [4, 5]. Dyes, in particular, are significant organic contaminants in wastewater and are commonly used across many industries, such as paper printing, plastics, textiles, cosmetics, food, pharmaceuticals, and medicine [4, 6]. A number of these dyes, including crystal violet (CV) and rhodamine B (Rh-b), are cationic, highly toxic, and carcinogenic due to their resistance to degradation and high water solubility [2, 5, 7].

To address this issue, various chemical, physical, and biological technologies have been developed to treat dye-laden effluents. These methods include ozonation, biological degradation, electrocoagulation, ultrasonication, advanced oxidation processes (AOP), precipitation, adsorption, membrane-based separation, phytoremediation, activated lagoons,

✉ Soufiane Soltani
s.soltani@univ-skikda.dz

Amel Gacem
gacem_amel@yahoo.fr

¹ Physical Chemistry of Surfaces and Interfaces Research Laboratory (LRPCSI), University of 20 August 1955 Skikda, Road of El Haddeik LP 26, El Haddeik 21000, Skikda, Algeria

² Department of Physics, University of 20 August 1955 Skikda, Road of El Haddeik LP 26, El Haddeik 21000, Skikda, Algeria

trickling filters, and photocatalysis [8]. Among these, photocatalysts have emerged as vital materials for addressing global environmental challenges, particularly in wastewater treatment. Their capacity to employ light energy to drive chemical reactions makes them both sustainable and eco-friendly [9]. Photocatalysts degrade organic pollutants in wastewater into less harmful byproducts, thereby effectively mitigating water pollution [10]. Developing efficient and cost-effective photocatalysts, especially those operable under natural and ambient conditions, is crucial for scaling up these technologies.

They are highly effective photocatalysts for dye removal from wastewater, offering numerous advantages, including high catalytic efficiency, cost-effectiveness, and rapid decomposition of contaminants into non-toxic compounds. These benefits arise from their porous structures, high specific surface areas, uniform sizes, and exceptional dye permeability [2, 4]. Metal oxide nanoparticles, including TiO_2 , SiO_2 , CuO , and ZnO , have emerged as leading photocatalytic materials due to their unique physicochemical properties [1, 11, 12]. These properties include cost-effectiveness, non-hazardous nature, chemical stability, rapid reactivity, and exceptional optical and electrical characteristics, making them highly efficient in eliminating dyes from wastewater [6, 13].

Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) have been extensively investigated in light of their classification as an n-type II-VI semiconductor with a direct bandgap of approximately 3.37 eV and a binding energy of 60 mV for excitons under standard conditions [4, 6, 14]. They are highly valued for their high surface-area-to-volume ratio (SVR), non-toxicity, biocompatibility, and exceptional photocatalytic performance [11, 13, 14]. Additionally, ZnO NPs are more economical to produce compared to other nanomaterials [14]. However, ZnO NPs have certain limitations, such as low absorption in the visible spectrum (less than 5%) and rapid charge recombination, which hinders efficient charge mobility to the material surface [15–17].

Sunlight, which consists of approximately 5% UV, 50% visible, and 45% infrared light, presents a cost-effective method for photodegradation of pollutants under ambient conditions [18, 19]. As a clean, renewable, and widely accessible energy source, sunlight is an ideal choice for eco-friendly wastewater treatment methods [20]. Extensive studies have examined the incorporation of transition metals into photocatalysts exposed to solar radiation to improve performance [4]. Creating heterojunctions by combining ZnO with other semiconductors can expand the absorption range, reduce the bandgap energy, and enhance photodegradation under visible light by generating more free radicals [1, 3, 21]. However, combining ZnO with CuO as a nanocomposite can form a p-n heterojunction, which enhances charge

separation and reduces recombination, thereby increasing photocatalytic activity [6, 16, 22, 23].

Various techniques are available for the synthesis of nanoparticles, including hydrothermal synthesis, chemical vapor deposition [24], sol–gel processes [19], chemical precipitation [25–27], electrochemical deposition, laser ablation in liquid [28], and vapor–liquid–solid techniques [13, 14, 29]. However, these methods often involve drawbacks such as high costs, hazardous solvents, toxic waste emissions, and significant energy consumption [30]. To address these challenges, bio-based methods have been developed, offering non-toxic, low-cost, biocompatible, and eco-friendly alternatives for nanoparticle synthesis [6, 31]. Biosynthesis utilizes biological renewable sources, including plants, bacteria, fungi, microbes, enzymes, and all biomass residues, which contain active biocompounds that serve as both reducing and stabilizing agents for the synthesis of nanoparticles [6, 19, 32].

Retama monosperma L. (Boiss), known in Arabic as “R’tam,” is a medicinal plant with a perennial shrub structure and evergreen cladodes (photosynthetic stems) [33]. All parts of the plant, including seeds, flowers, roots, and leaves, are rich in bioactive compounds, including flavonoids, polyphenols, condensed tannins, and alkaloids. These compounds, particularly those with hydroxyl (O-H) groups (Fig. 1), make it an excellent candidate for nanoparticle biosynthesis [34, 35].

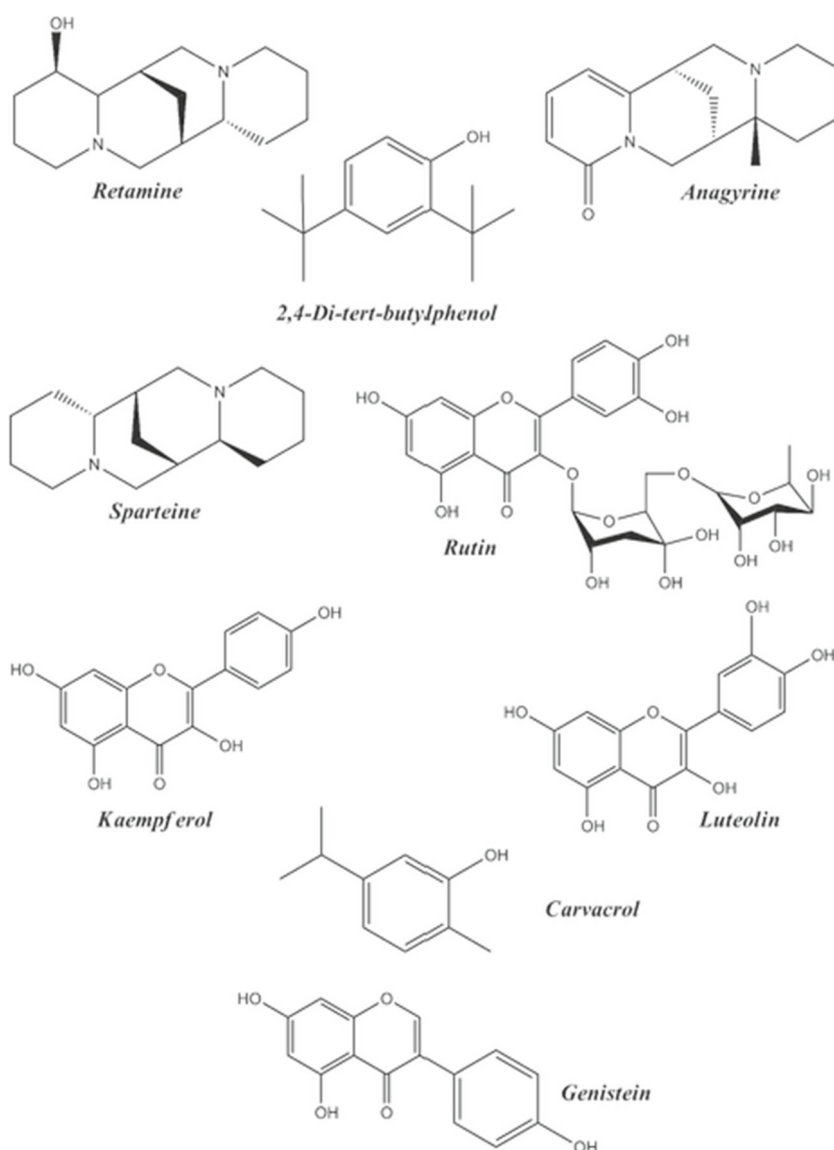
In this study, ZnO NPs and ZnO||CuO NC were effectively synthesized employing extract from the fresh stems of *Retama monosperma L. (Boiss)*. The synthesized nanoparticles were characterized using FTIR, XRD, Raman spectroscopy, UV-DRS, and FESEM-EDS. The present investigation highlighted the potential of biosynthesized ZnO NPs and ZnO||CuO NC as sustainable and efficient photocatalysts for wastewater treatment, specifically for the degradation of CV and Rh-b under natural conditions, including ambient temperature, neutral pH, and direct solar irradiation. Furthermore, the increased photocatalytic capability of ZnO||CuO NC, compared to pristine ZnO NPs, underscores the importance of incorporating CuO into ZnO. This bio-based synthesis method offers a scalable, eco-friendly, and cost-effective solution for addressing water contamination.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Retama monosperma L. (Boiss) stems, zinc chloride ($ZnCl_2$, 99%), sodium hydroxide ($NaOH$, 97%), cupric sulfate pentahydrate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 99%), distilled water (DW), rhodamine b (Rh-b) dye, and crystal violet (CV) dye.

Fig. 1 Chemical structures of bioactive compounds extracted from the stems of *Retama monosperma* L. (Boiss) [35]



2.2 Synthesis of ZnO NPs and ZnO||CuO NC via *Retama monosperma* L. (Boiss) stem extract

2.2.1 *Retama monosperma* L. (Boiss) stem extract preparation

The fresh stems of *Retama monosperma* L. (Boiss) were collected locally from Djebel Onk (mountain), BIR EL ATER (extern east of Algeria) (34°73'24"N, 8°04'41"E) in October 2023. First, the stems were rinsed numerous times with tap water (TW), followed by DW, in order to remove any residual particles or organic substances that were contaminated and air-dried in the shade at room temperature for 15 days to remove any last traces of moisture [36]. The dry stems were crushed mechanically into dry and fine powder. To prepare the aqueous stem extract and to get the bioactive compounds, about 10 g of the stem powder has been blended

with 100 ml of DW, with continued agitation at 300 rpm for 24 h on a magnetic stirrer. After filtering the extract using Whatman filter paper no. 01 and centrifuging for 5 min at 4000 rpm, the light brown aqueous extract with a pH of 5 was stored at 3–4 °C. The extract was then transferred to falcon tubes and centrifuged more than once at 3000 rpm for 3 min to get rid of any new deposits before using it [37], as shown in Fig. 2a.

2.2.2 Synthesis of ZnONPs and ZnO||CuO NC

For ZnO NPs biosynthesis, about 1.4 g of $ZnCl_2$ was dissolved with 50 ml of DW while agitating at 200–300 rpm on a magnetic stirrer for 20 min. Drop by drop, 50 ml of extract was added until the solution changed color from yellow to dark brown. The solution was kept under agitation at 400–500 rpm for 2 h and heated at 75 °C. Adjusting the pH from

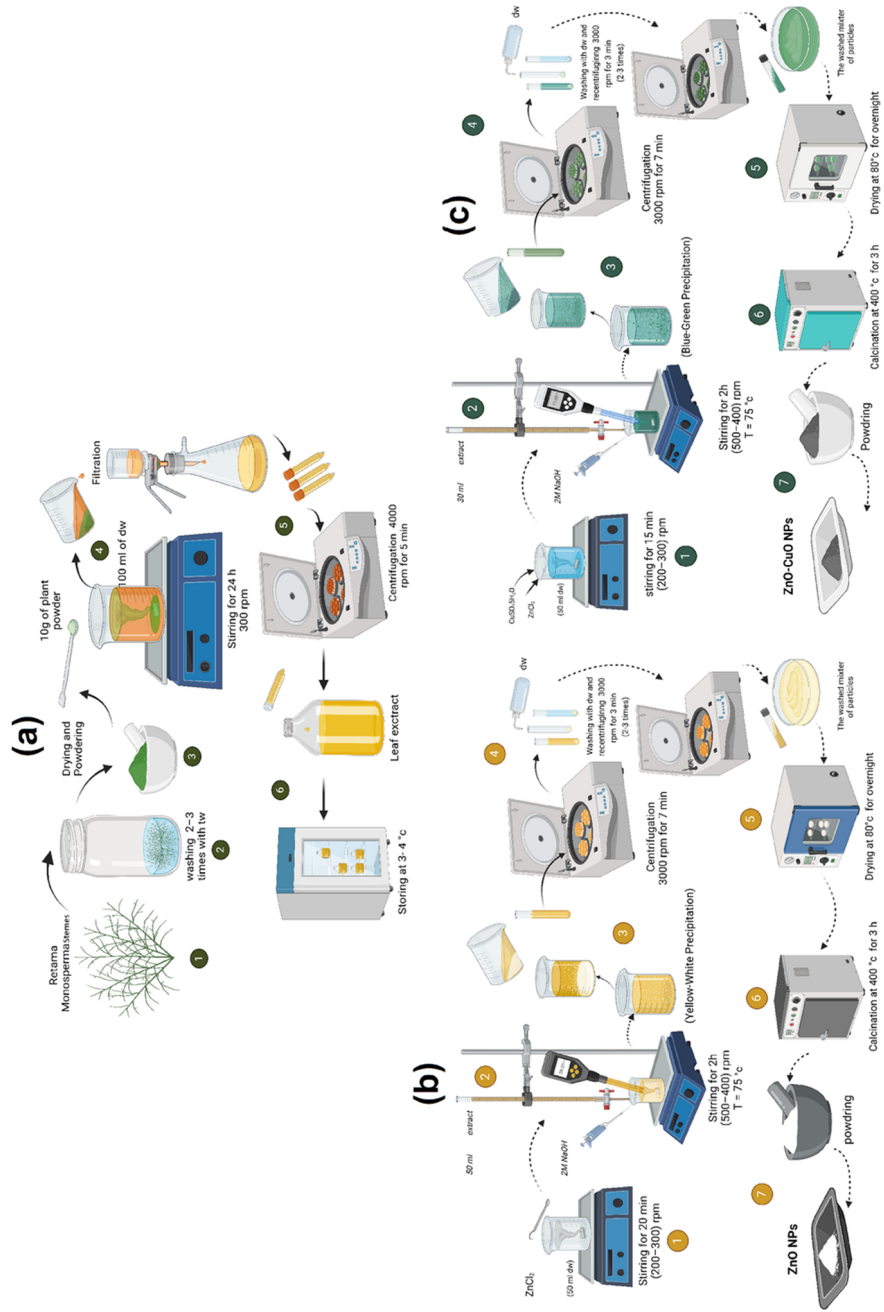


Fig. 2 Schematic presents a the prepared *Retama monosperma L.* (*Boiss*) stem extract used in the synthesis of **b** ZnO NPs and **c** ZnO||CuO NC

5 to 8 was done by including 2M of *NaOH* drop by drop [38]. After 45 min, the small white particles in the solution were observed, which formed a yellow-white precipitate, as shown in Fig. 2b.

However, the ZnO||CuO NC was obtained with a ratio of 0.65/0.35 for ZnO/CuO by dissolving 0.665 g of *ZnCl₂* and 0.532 g of *CuSO₄.5H₂O* in 50 ml of DW. The mixer was vigorously agitated at 200–300 rpm for 15 min on a magnetic stirrer. A total of 30 ml of the extract was gradually added until the color changed from blue to blue-green with stirring at 400–500 rpm for 2 h and heating at 75 °C [37]. By adding 2M *NaOH*, the pH of the solution was adjusted from 5 to 12, as shown in Fig. 2c.

After 2h, yellow-white and blue-green precipitates of ZnONPs and ZnO||CuO NC, respectively, were observed, indicating the successful formation of nanoparticles [39, 40]. The solutions of ZnONPs and ZnO||CuO NC are centrifuged for 7 min at 3000 rpm after being allowed to cool to room temperature. The precipitate was repeatedly rinsed with DW and re-centrifuged 2–3 times to get rid of impurities before being transferred into an oven to dry at 80°C for 24 h and calcined at 400°C for 3 h in a muffle furnace. Using a mortar and pestle, the white ZnONPs and the black ZnO||CuO NC were ground into fine powders and then stored for characterization and other purposes.

2.3 Characterization of ZnO NPs and ZnO||CuO NC

Numerous characterization techniques were employed to investigate the biosynthesized nanoparticles in order to confirm the green synthesis process using *Retama monosperma L. (Boiss)* stem extract providing information about their properties such as optical characteristics, functional groups, shape, elemental mapping, and crystalline phases.

An ultraviolet–visible diffuse reflectance spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35, Waltham, MA, USA) was employed for examining optical properties between the wavelengths of 200 and 800 nm. The band gap energy was estimated for directly allowed transitions using the Tauc formula [19]:

$$(F(R) \times hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (1)$$

where $F(R)$ is the absorption coefficient determined by the Kubelka-Munk function [41]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (2)$$

The terms R , $h\nu$, and E_g represent the diffuse reflectance of the sample, photon energy, and energy of the band gap, respectively. A is a proportional constant coefficient. The ZnO NPs and ZnO||CuO NC direct bandgap values were

obtained by plotting $(F(R) \times hv)^2$ as a function of photon energies (eV). The bandgap energy was determined by extrapolating the linear portion of the Tauc plot to the x-axis [42]:

$$(F(R) \times hv)^2 = 0, \quad (3)$$

To investigate the functional groups, about 5 ml of stem extract and 2 mg of each sample of nanoparticles were analyzed using the Fourier transform infrared (FTIR) model (Perkin Elmer Inc., Waltham, MA, USA). FTIR measurements were carried out in the 400–4000 cm^{-1} wavenumber range. After mixing powder with KBr in a ratio of 198/2 mg, the mixtures were compressed using a hydraulic press to get a disc of 1.5 cm before being examined [11].

The biosynthesized nanoparticles' crystalline structure was examined using an X-ray diffractometer (XPRT-Pro, Netherlands) with CuK α radiation at a wavelength in the (2θ) scanning range of 10–80°. An acceleration voltage of 40.0 kV and an applied current of 30.0 mA were employed to check the nanoparticle phases and crystallinity, with a scan rate of 0.02°/min. The average crystallite size (D) was determined using the Scherrer equation and Bragg's formula [43].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

where β is the full width at half maximum, K is the shape factor, θ is the Bragg's angle, and λ is the wavelength of CuK α (1.5418 Å).

The optical modes of vibrations were investigated via micro-Raman spectroscopy (RENISHAW, England) within a spectrum range of 200–800 cm^{-1} with 532 nm laser excitation at ambient temperature.

Employing energy dispersive spectroscopy analysis combined with field emission scanning electron microscopy (FESEM-EDS model; Thermo Fisher Apreo 2 C, Netherlands) equipped with an FEG-Schottky electronic source in the range of accelerating voltage energy 1–15 kV, with a resolution of 17 nm and a magnification range of 80–100,000x, the elemental composition, shape, particle size, and morphology of the biosynthesized nanoparticles were evaluated.

2.4 Photocatalytic degradation of Rh-b and CV using ZnO NPs and ZnO||CuO NC

2.4.1 Preparation of dye aqueous solutions

The aqueous solutions of Rh-b and CV dyes were prepared in two distinct volumetric flasks. About 200 ml of dyes with a dosage of 10 $mg.l^{-1}$. The two samples were split into two equal portions of 100 ml each in a tempering beaker for subsequent experimental studies.

2.4.2 Photocatalytic experiment

The ZnO NPs and ZnO||CuO NC photocatalytic activities were examined in an open environment under direct solar irradiation by degrading aqueous solutions of both Rh-b and CV, as shown in Fig. 3. The application was during midday hours on a clear sunny day in May 2024 (weather temperature 33°C) in Biskra (northeast of the Algerian desert) (34°84'63"N, 5°74'91"E). The average intensity of solar radiation was 1317 $W.m^{-2}$ according to NASA's Surface Meteorology and Solar Energy (SSE) database. After adding 100 mg of catalyst (ZnO NPs and ZnO||CuO NC) to 100 ml of 10 ppm Rh-b and CV prepared dye solutions, the mixtures were kept under stirring at 200 rpm in the dark for 30 min to establish the equilibrium of adsorption and desorption between the catalysts and organic dyes at ambient temperature and pH = 7 [43]. After that, the mixtures were transferred outside under solar radiation at 25 °C with stirring at 250 rpm. The temperature of the solutions was controlled and fixed using a closed cold water circuit. A 5 ml sample of the solution after regular intervals from the beaker for 15 min was collected and filtered using a millipore filter then analyzed using UV–Visible spectroscopy at the wavelengths of maximum absorption at 555 and 580 nm for Rh-b and CV, respectively. After 120 min, the procedure was completed. The identical procedure was applied for CV and Rh-b dye solutions in the photolysis experiment, excluding the catalysts.

According to the Beer-Lambert equation, a dye concentration decreases in proportion to a decrease in the absorption

maximum [21]. Plotting the A_t/A_0 versus time (t) provided an estimate of the removal efficiency; the following formula was used for determining the dye degradation efficiency [44]:

$$\text{Degradation \%} = \frac{A_0 - A_t}{A_0}, \quad (5)$$

To investigate the photodegradation dye process during exposure to sunlight, pseudo-first and pseudo-second order of the Langmuir-Hinshelwood kinetics model was established following equations [22, 45]:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k_1 t, \quad (6)$$

$$\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} = k_2 t, \quad (7)$$

where A_0 represents the initial absorbance in solution. A_t is the solution absorbance measured after solar irradiation time t , and k_i is the kinetic constant (min^{-1}), while $i = 1$ (first) and 2 (second) orders of kinetic degradation are determined from the linear fitting line's slope.

3 Results and discussion

3.1 XRD analysis

The pristine ZnONPs and ZnO||CuO NC were studied using the XRD analysis, as shown in Fig. 4. For the pure ZnO NPs,

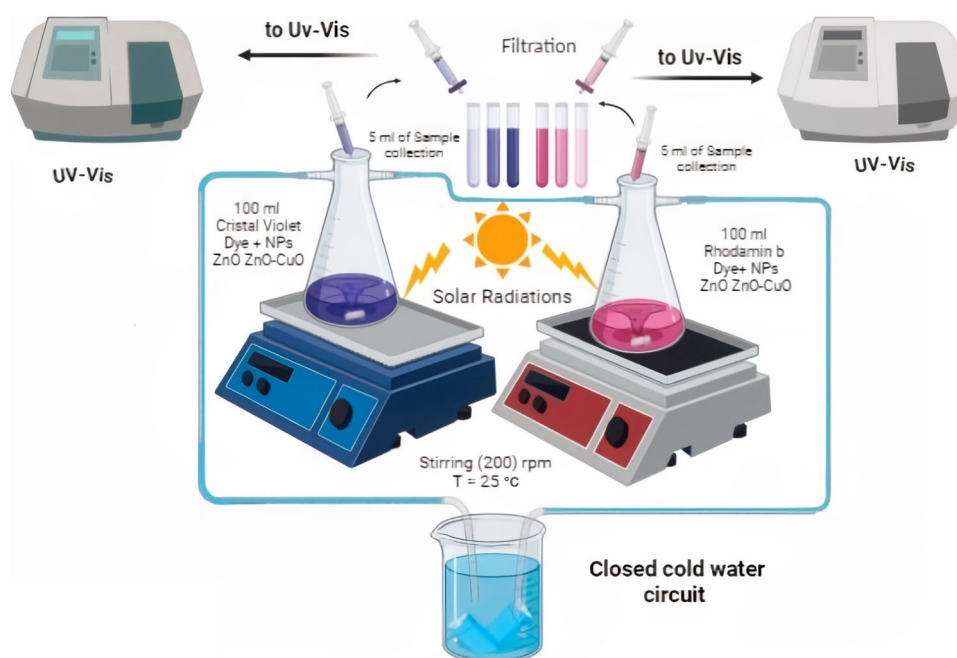


Fig. 3 Schematic for photocatalytic removal of Rh-b and CV utilizing ZnO NPs and ZnO||CuO NC in the presence of direct sunlight

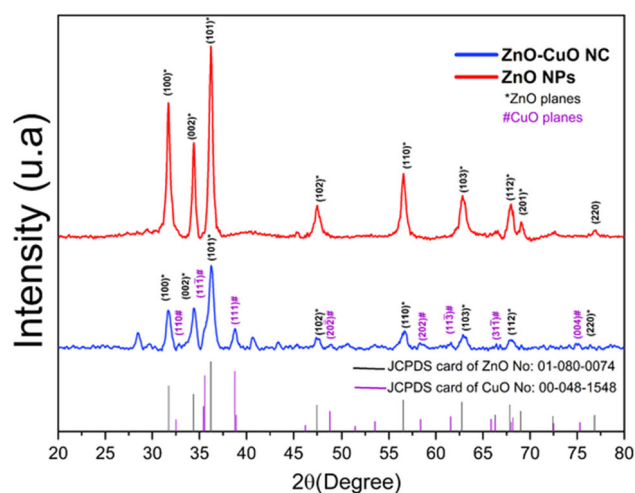


Fig. 4 ZnO NPs and ZnO||CuO NC XRD pattern

the ZnO crystallographic planes (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), and (202) are represented by the peaks identified at 31.67°, 34.34°, 36.22°, 47.50°, 56.47°, 62.67°, 67.89°, 69.03°, and 76.68°, respectively. The hexagonal wurtzite structure of ZnO with a space group of P63mc and lattice parameters $a = 3.2535 \text{ \AA}$ and $c = 5.2151 \text{ \AA}$ was identified as the origin of all the peaks without any additional peaks corresponding to impurities, according to JCPDS card no. 01-080-0074.

For ZnO||CuO NC, the XRD result shows peaks corresponding to both CuO and ZnO nanoparticles. The CuO peaks typically appear around 32.66°, 35.39°, 38.77°, 48.74°, 58.21°, 61.41°, 66.37°, and 74.80°, corresponding to reflection planes (110), (111), (111), (202), (020), (113), (311), and (004), according to the data in JCPDS card no. 00-048-1548. All the peaks correspond to the monoclinic CuO crystal structure with symmetry group $C2/c$ and lattice parameters $a = 4.6883 \text{ \AA}$, $b = 3.4229 \text{ \AA}$, and $c = 5.1319 \text{ \AA}$, while the ZnO peaks match those mentioned but with shifted positions at 31.60°, 34.42°, 36.27°, 47.33°, 56.60°, 62.90°, 67.71°, 69.05°, and 77.29°, corresponding to the same planes of ZnO. This shift, compared to the pure ZnO NPs peaks, indicates the successful composite formation of ZnO||CuO, with CuO NPs having the monoclinic system and ZnO in the wurtzite hexagonal system, according to the Rietveld XRD patterns. The relative intensities of the ZnO and CuO peaks change in response to their composition ratios [40]. By applying the Scherrer formula, the average crystallite size was estimated at around 23 nm and 21 nm for ZnO and ZnO||CuO, respectively.

3.2 FTIR analysis

To identify the potential bioactive compounds, including polyphenols, flavonoids, condensed tannins, and alkaloids,

present in the *Retama monosperma L. (Boiss)* stem extract [35], which are responsible for the green synthesis of ZnO NPs and ZnO||CuO NC as capping and stabilizing agents [46], FTIR analysis was performed on the synthesized powders of ZnO NPs, ZnO||CuO NC, and the aqueous plant extract, as shown in Fig. 5. The broad bands at 3401, 3432, and 3310 cm^{-1} correspond to (O-H) functional groups, likely associated with phenolic compounds, flavonoids, and polyphenol functional groups. These bands exhibit varying hydrogen bonds for the extract, ZnO NPs, and ZnO||CuO NC, respectively [46, 47], with reduced intensity in the nanoparticles after drying and calcination [48]. Additional peaks were observed at 2975, 866, and 631 cm^{-1} for ZnO NPs and at 2979 and 873 cm^{-1} for ZnO||CuO NC, which are likely linked to (C-H) stretching, indicating their role in capping nanoparticles [24, 49]. The peaks observed at 2181, 2176, and 2112 cm^{-1} for ZnO NPs, ZnO||CuO NC, and the extract, respectively, are attributed to the asymmetric stretching vibrations of CO_2 molecules.

The peaks at 1427 and 1393 cm^{-1} for ZnO and ZnO||CuO NC nanoparticles correspond to the stretching vibrations of (C=C) [49]. Additionally, peaks at 1636 and 1613 cm^{-1} ,

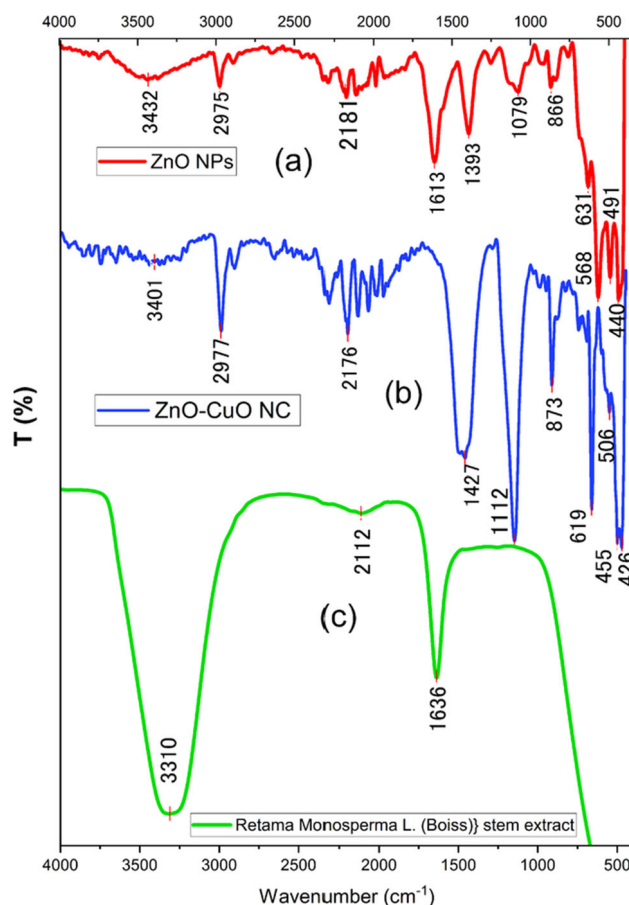


Fig. 5 FTIR spectrum of a ZnO NPs, b ZnO||CuO NC, and c *Retama monosperma L. (Boiss)* stem extract

with high intensity in the extract and ZnO NPs, respectively, are associated with the stretching vibration modes of (C=O) groups [34, 50]. Peaks at 1112 and 1079 cm^{-1} for ZnO NPs and ZnO||CuO NC are attributed to (C-O) stretching in phenolic and alcoholic compounds [46, 51–53]. The shifts observed in the peaks of the synthesized nanoparticles (ZnO NPs and ZnO||CuO NC) suggest that the functional groups in the extract actively participated in nanoparticle synthesis [54].

The metal oxide stretching vibrations are typically observed in the 400–600 cm^{-1} range [47, 50]. In this region of the spectrum, the peaks identified at 426, 440, 491, and 568 cm^{-1} with high intensity are attributed to (Zn-O) bonds in ZnO NPs and ZnO||CuO NC [11, 13, 47, 49, 51, 55]. Additionally, the peaks at 506 and 455 cm^{-1} are associated with (Cu-O) bonds in ZnO||CuO NC [47, 51]. These peaks confirm the successful formation of metal oxide nanoparticles (Zn-O and Cu-O) in both pure ZnO NPs and ZnO||CuO NC.

3.3 Vibration modes investigation with micro-Raman spectroscopy

Group theory gives the following expression for the optical phonons of the hexagonal wurtzite phase of ZnO with space group P63mc at the point of the Brillouin zone [56]:

$$\Gamma_{op}(ZnO) = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (8)$$

The E_1 , A_1 , and E_2 modes are active in Raman scattering [57], whereas the B_1 (low) and (high) modes are inactive in Raman spectra, as dictated by the selection rules [58]. Furthermore, the polar E_1 and A_1 modes are split into longitudinal optical (LO) modes, where vibrations are aligned with the direction of energy propagation, and transverse optical (TO) modes, which are perpendicular to this direction. The E_2 modes consist of both low- and high-frequency phonons: the E_2 (high) mode is linked to the vibrations of the heavier Zn sub-lattices, while the E_2 (low) mode corresponds to oxygen atom vibrations [58].

In contrast, the monoclinic structure of CuO , characterized by the space group C_{2h}^6 , exhibits nine optical phonons, which can be expressed as follows [59]:

$$\Gamma_{op}(CuO) = 3A_u + 3B_u + A_g + 2B_g \quad (9)$$

Six optical phonon modes ($3A_u + 3B_u$) are IR active, whereas three modes ($2B_g + 3A_g$) are Raman active [60]. Figure 6 shows the Raman shift of ZnO NPs and ZnO||CuO NC. For both ZnO NPs and ZnO||CuO NC, the peak observed at 435 cm^{-1} with high intensity is attributed to the E_2 (high)

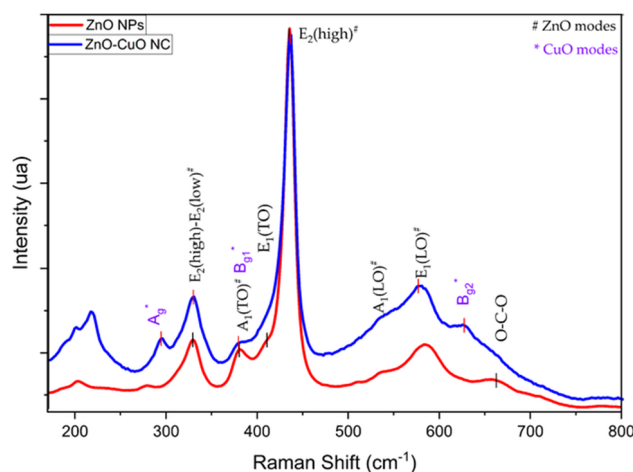


Fig. 6 ZnO NPs and ZnO||CuO NC Raman spectra

mode of ZnO [56], while the second-order Raman spectrum, originating from zone boundary phonons (E_2 high - E_2 low), exhibits a peak at 329 cm^{-1} [61].

The A_1 (TO) mode is identified by the peak at 380 cm^{-1} [56], while the peak observed at 411 cm^{-1} corresponds to the E_1 (TO) vibration mode [56]. The LO phonons of A_1 and E_1 are associated with the frequency band within 500–600 cm^{-1} . The peaks corresponding to A_1 (LO) and E_1 (LO) are located at 534 cm^{-1} and 583 cm^{-1} , respectively [62]. These peaks are present in both ZnO NPs and ZnO||CuO NC.

Additionally, for ZnO NPs, the acetate groups employed during the synthesis process are responsible for the symmetric bending (O-C-O) observed at 663 cm^{-1} [58]. The ZnO||CuO NC spectra display active optical modes with peaks at 293 cm^{-1} and 626 cm^{-1} , corresponding to A_g and B_{g2} modes, respectively [60, 63]. Furthermore, the second mode of CuO, B_{g1} , overlaps with ZnO's A_1 (TO), creating a larger peak at 378 cm^{-1} compared to the corresponding peak in ZnO NPs [63].

3.4 Optical properties investigation by UV-Vis DR spectra analysis

The DR spectra of the ZnO NPs and ZnO||CuO NC samples were measured in the range of 200–800 nm at ambient temperature, as shown in Fig. 7. The reflectance of ZnO NPs begins to increase sharply at approximately 350 nm, exhibiting a pronounced strong reflective characteristic around 375 nm in the UV region. The direct optical bandgap energy (E_g) was calculated to be 3.29 eV using the Tauc equation and the Kubelka-Munk model [42], which aligns well with the reported bandgap energy value for ZnO of 3.37 eV [4]. Similar findings were reported by Silva et al., who obtained a gap

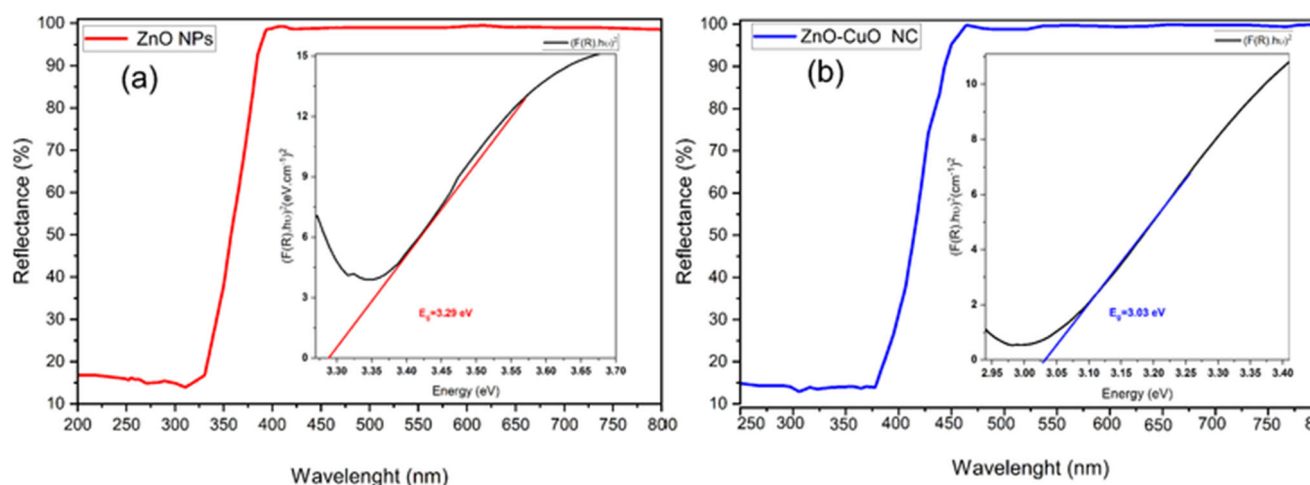


Fig. 7 Different UV–Vis DRS spectra of **a** ZnO NPs and **b** ZnO||CuO NC, along with plots $(F(R)h\nu)^2$

energy of 3.28 eV for pure ZnO NPs synthesized via a green process using *Mangifera indica* gum as a stabilizing agent [44].

ZnO combined with metal oxides enhances light absorption and charge separation, resulting in a lower bandgap compared to pristine ZnO [64]. For ZnO||CuO NC, the reflectance begins to rise at 375 nm, displaying a prominently high reflection characteristic around 410 nm, in comparison to ZnO NPs. This redshift in the reflectance spectrum, from the ultraviolet to the visible region, is likely due to the uniform distribution and ratio of CuO/ZnO, as well as the changes in crystallite size and morphology of CuO in addition to ZnO in the ZnO||CuO NC. Using the same method as for ZnO NPs, the direct optical bandgap energy (E_g) for ZnO||CuO NC was found to be 3.03 eV. Similarly, Ben Salem and colleagues, through hydrothermal synthesis, explored various metal oxides (MO), including Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO , and NiO combined with ZnO in ZnO-MO NCs, and obtained a comparable bandgap value of 3.03 eV for ZnO||CuO NC [64]. Jalali and their team synthesized ZnO||CuO nanocomposite at two different initial pH values using the precipitation method and estimated the bandgap energy at 3.08 eV [65].

3.5 Morphology, shape, elemental composition, and particle size investigation of ZnO NPs and ZnO||CuO NC using FESEM-EDS

The FESEM images in Fig. 8a–c show that the ZnO NPs have a spherical morphology with good distribution. On the other hand, the images f, g, and h demonstrate that the ZnO||CuO NCs exhibit both spherical and hexagonal morphologies, with a number of closely spaced particles lacking a distinct

shape due to agglomeration [66]. This agglomeration may be caused by the capping effect of the bioactive phenolic constituents in the extract [2]. The particle size distribution histograms, created using Image J software, indicate that the average size distribution of the ZnO NPs is around 20–80 nm, with an average size of 49 nm, and for the ZnO||CuO NCs, it is 25–95 nm, with an average size of 61 nm. Several factors, including pH solution, salt concentration, and temperature, influence the shape and size of nanoparticles [67].

EDS elemental analysis maps indicate the existence of zinc (Zn) and oxygen (O) in the ZnO NPs, with atomic mass compositions of 50.66% and 48.78%, respectively, with no impurities detected. For the ZnO||CuO NC, Zn, O, and copper (Cu) are present with atomic mass compositions of 33.30%, 55.20%, and 11.50%, respectively, confirming the successful biosynthesis of ZnO NPs and ZnO||CuO NC.

3.6 Photocatalytic degradation of Rh-b and CV

Following the completion of the dark-phase adsorption and desorption equilibrium, and after the first 15 min under direct sunlight irradiation, the absorbance intensity of Rh-b and CV treated with ZnO NPs and ZnO||CuO NC began to decrease gradually with longer exposure times. This can indicate the removal of the majority of the Rh-b and CV using ZnO NPs and ZnO||CuO NC, as shown in Fig. 9.

Figure 10 displays the ratio A_t/A_0 curves of the Rh-b and CV samples during the dark phase and sunlight irradiation time. The removal efficiency of Rh-b and CV using ZnO NPs is 74.66% and 97.39%, respectively, while it increases to 95.58% and 99.35% for CV and Rh-b, respectively, when using ZnO||CuO NC. The literature has reported that ZnO||CuO NC significantly enhances photocatalytic

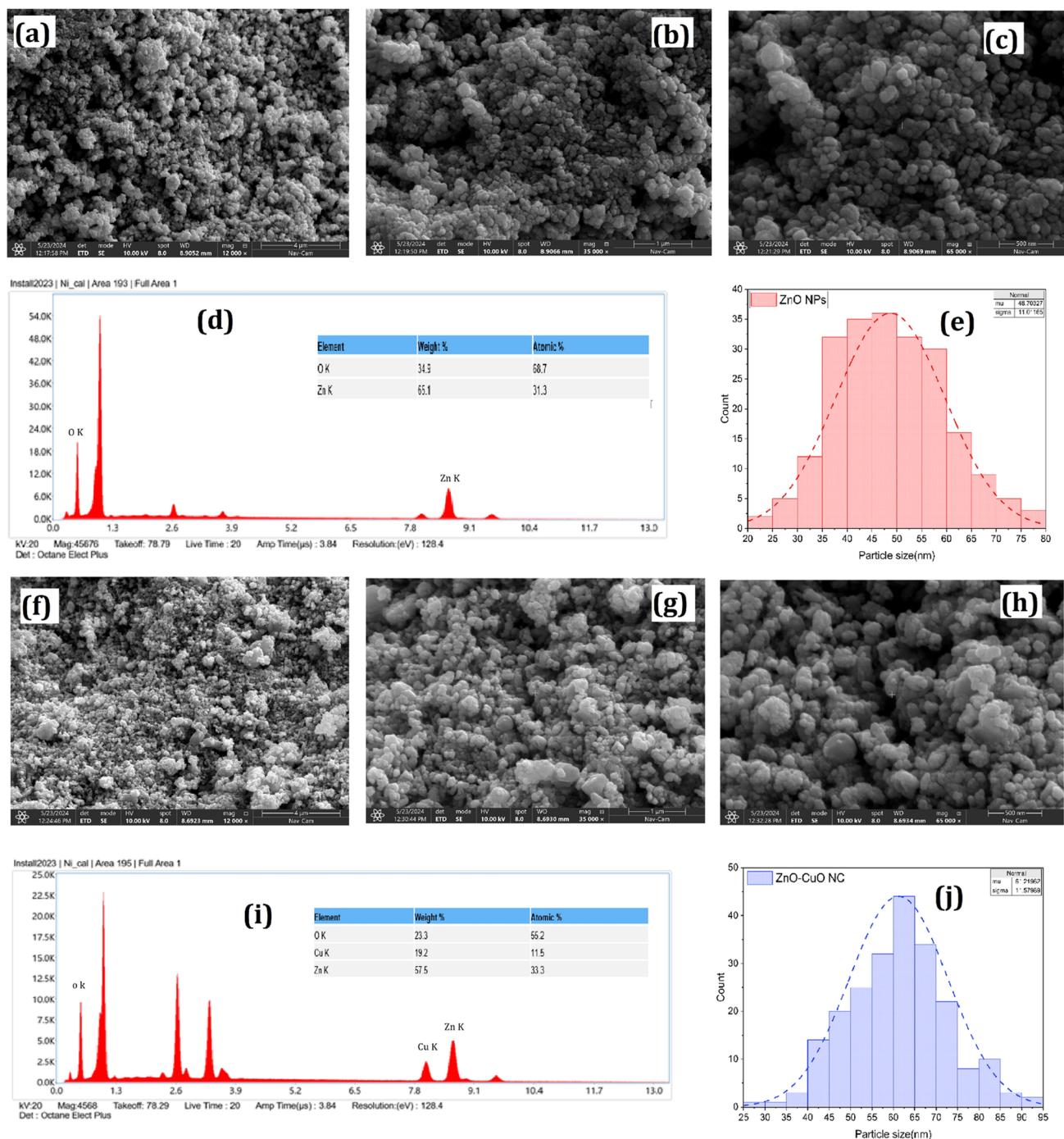


Fig. 8 FESEM images **a** ($4 \mu\text{m}$), **b** ($1 \mu\text{m}$), and **c** (500nm) of ZnO NPs and **f** ($4 \mu\text{m}$), **g** ($1 \mu\text{m}$), and **h** (500nm) of ZnO||CuO NC, particle size distribution, and EDS analyses **d**, **e** of ZnO NPs and **i**, **j** of ZnO||CuO NC

performance compared to ZnO NPs, exhibiting noticeably higher photocatalytic activity. The presence of active sites and more effective ions improves the photocatalyst's efficiency [68]. Additionally, the reduction of the band gap may further enhance photocatalytic efficiency [21].

The photocatalytic degradation of Rh-b and CV follows pseudo-first and pseudo-second order reaction kinetics using pure ZnO NPs and ZnO||CuO NC, as shown in Fig. 11. The reaction rate constant k_i and the corresponding linear regression coefficients R_i^2 are determined and listed in Table 1.

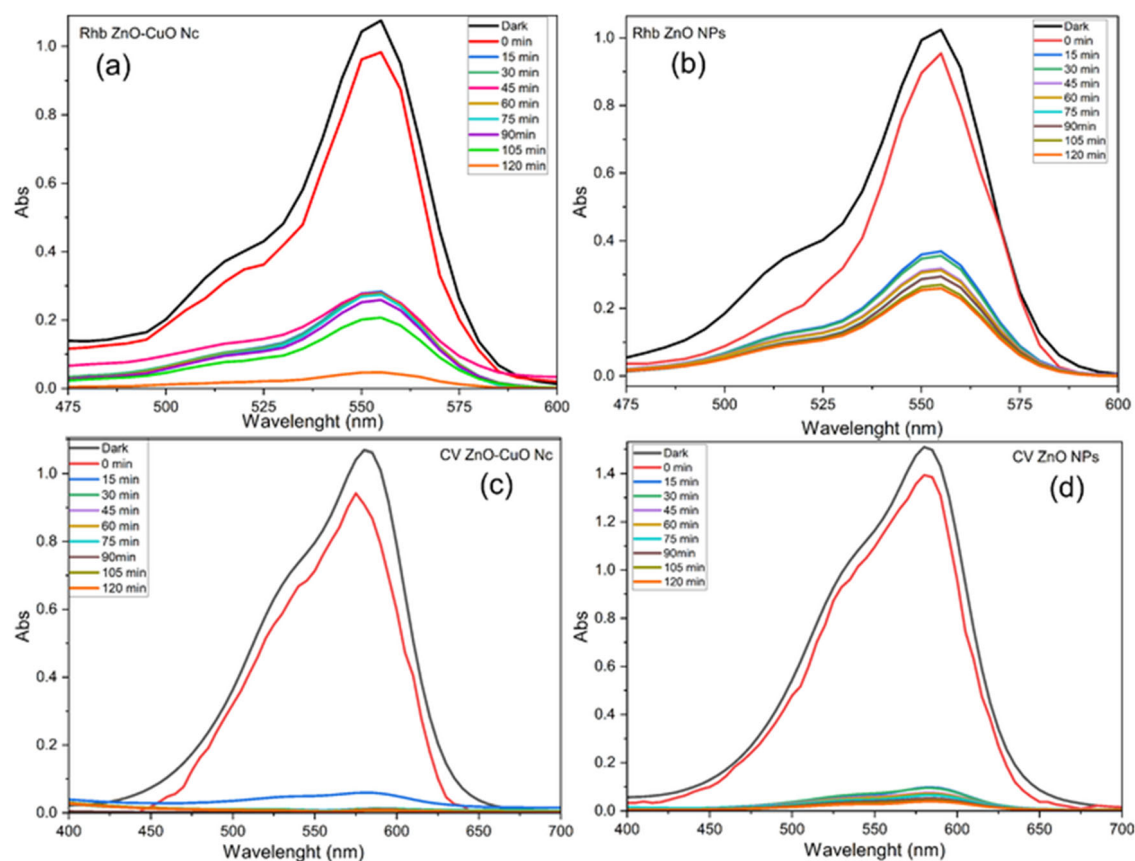


Fig. 9 UV-Vis absorbance spectra of **a** Rh-b with ZnO||CuO NC, **b** Rh-b with ZnO NPs, **c** CV with ZnO||CuO NC, and **d** CV with ZnO NPs within time

However, it has been noted that the first-order kinetic fitting is preferable to the second-order kinetic degradation for Rh-b and CV with the ZnO NPs catalyst, while the opposite is true for the ZnO||CuO NC, based on the R_f^2 values.

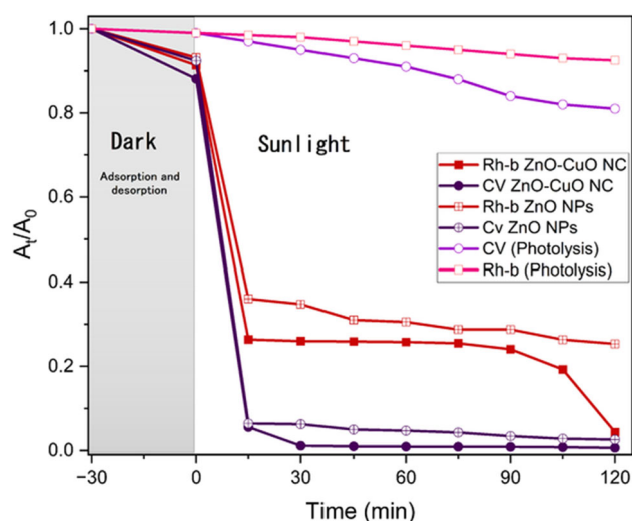


Fig. 10 Adsorption, photolysis, and photocatalytic degradation curves of Rh-b and CV using ZnO NPs and ZnO||CuO NC

Using ZnO NPs and ZnO||CuO NC as nanophotocatalysts under UV, visible, and solar irradiation, various researchers have previously removed Rh-b and CV from wastewater. Jeevarathinam and Asharani demonstrated the removal of Rh-b dye from wastewater by employing ZnO NPs, CuO NPs, and ZnO||CuO NC through the green synthesis method using *Tragia involucrata* L. leaf extract. After optimization, and under conditions of pH = 9 and catalyst concentration of 1 mg/l for a 10 ppm dye concentration, CuO NPs, ZnO NPs, and ZnO||CuO NC showed high efficiency levels of 78%, 83%, and 96.1%, respectively, after 105 min under UV and visible light [5]. On the other hand, Bhamini and her research team synthesized ZnO NPs using an eco-friendly and low-cost green synthesis method via *Ficus religiosa* leaf extract. At a 10 ppm concentration of CV dye solution, an effective dye photodegradation efficiency rate of 95% was achieved after 60 min under UV light [69]. Table 2 illustrates the different synthesis methods of ZnO NPs and ZnO||CuO NC, along with their applications for the removal of Rh-b and CV under UV, visible, and solar radiation, including the present work.

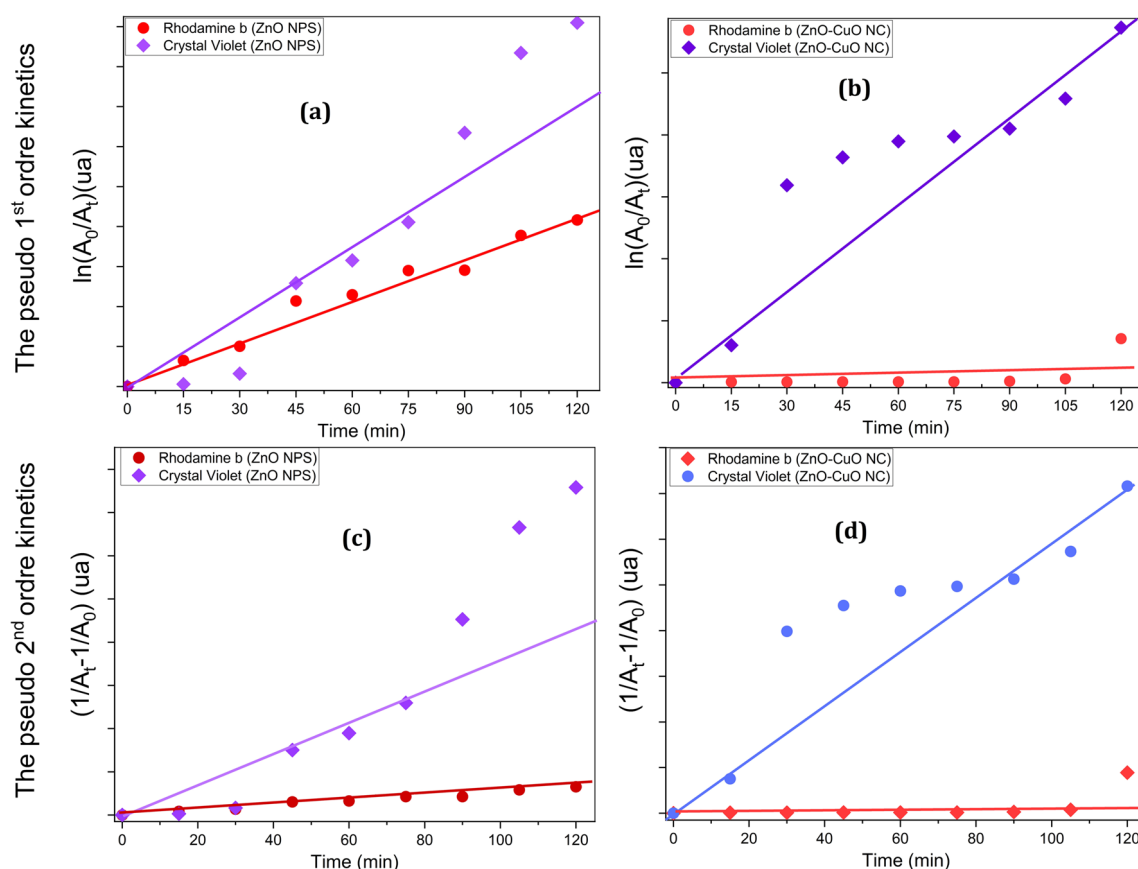


Fig. 11 Pseudo-first (a, b) and second-order (c, d) kinetics of Rh-b and CV degradation using ZnO NPs and ZnO||CuO NC

4 Heterojunction (p, n) removal mechanism of Rh-b and CV dyes

In the current study, direct sunlight-based photocatalytic degradation showed better results for Rh-b and CV dye removal for ZnO||CuO NC compared to ZnO NPs. The proposed mechanism is heterojunction (p,n) photocatalytic degradation, achieved by combining CuO (p-type) and ZnO (n-type) semiconductors to create ZnO||CuO NC. This enhances the photogeneration of the electron-hole (e^-/h^+)

pair upon light exposure on the surface of the nanocatalyst, contributing to chemical reactions that produce highly reactive free radicals, including $O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} , and HO_2^{\bullet} , through an oxidation-reduction process. These radicals are capable of degrading dye molecules into nontoxic compounds [11, 21]. The proposed mechanism, illustrated in Fig. 12, follows the traditional type II charge transfer process: the photogeneration of e^-/h^+ occurs due to the excitation of electrons in the CuO and ZnO surfaces by sunlight photons. The e^- in the valence band (VB) are excited and ejected into the conduction band (CB), leaving behind a hole (h^+) in the VB for both ZnO and CuO. These electrons (e^-) could move from the CB of CuO to the CB of ZnO, while the h^+ also migrate from the VB of ZnO to the VB of CuO due to their immediate physical contact and difference in Fermi levels. As a result, there is an accumulation of e^- in the CB of ZnO and h^+ in the VB of CuO, as shown in Eq. 10 [59]. In this system, CuO acts as an oxidative agent, while ZnO serves as a reductive one [73]. The h^+ in the VB of ZnO interacts with H_2O and OH^- (hydroxide radical) to create HO^{\bullet} , while the e^- in the CB of CuO combine with O_2 to form the radical anion superoxide $O_2^{\bullet-}$, which can interact with h^+ to produce

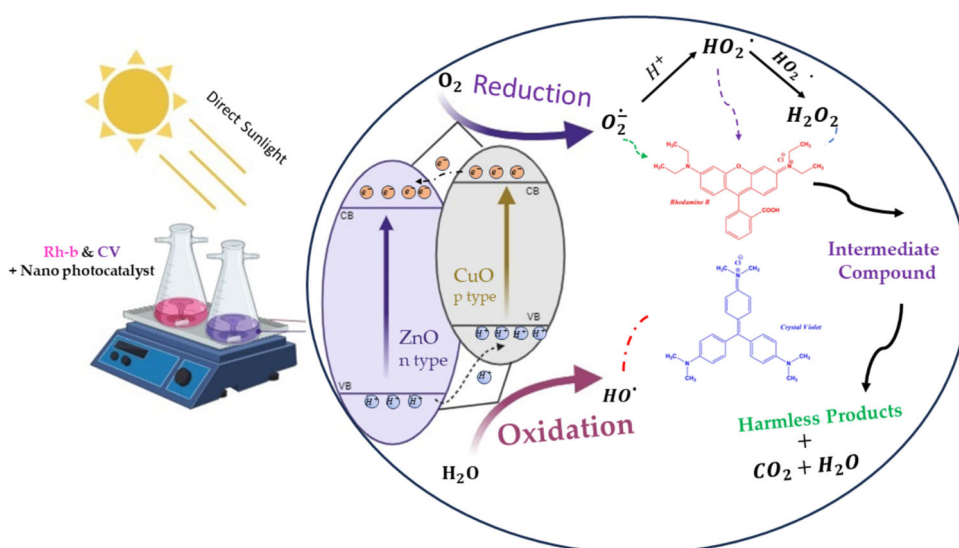
Table 1 Photocatalytic process factors of ZnO NPs and ZnO||CuO NC

Nanocatalyst Dye	ZnO CuO NC		ZnO NPs	
	Rh-b	CV	Rh-b	CV
$k_1(\text{min}^{-1})$	0.002	0.442	0.003	0.009
$k_2(\text{min}^{-1})$	0.001	1.363	0.010	0.102
R_1^2	0.93	0.92	0.97	0.97
R_2^2	0.99	0.95	0.92	0.94
Removal dye (%)	95.58	99.35	74.66	97.39

Table 2 Photocatalytic degradation of Rh-b and CV, using ZnO NPs and ZnO||CuO NC under UV, visible, and sunlight irradiation light

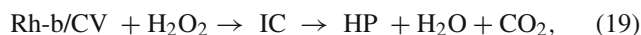
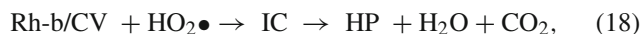
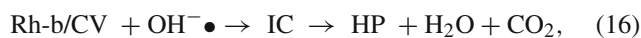
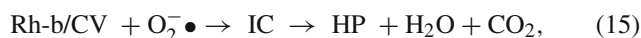
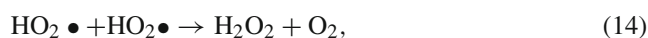
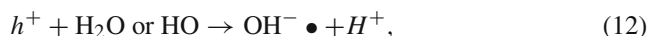
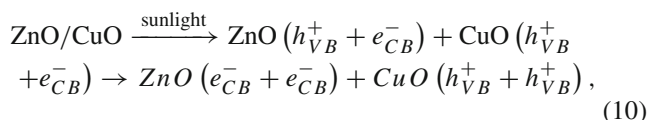
Catalyst	Synthesis method	Plant used	Size (nm)	Shape	Dye	Percentage removal (%)	Light source	Degradation time (min)	Ref
ZnO CuO	Green synthesis	<i>Retama monosperma</i> L. (Boiss)	61	Spherical	Rh-b	95	Sunlight	120	Current study
CuO/ZnO	Green synthesis	<i>Ragia</i>	39	Hexagonal	Rh-b	91	Mercury vapor lamp (250 W)	105	[5]
ZnO/CuO	Green synthesis	<i>Involucrata</i> L.	55	Spherical	Rh-b	90	Xenon lamp (100 W)	180	[70]
ZnO/CuO	Green synthesis	<i>Ficus benghalensis</i>	38.5	Nanorods	Rh-b	80	Sunlight	180	[21]
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Retama monosperma</i> L. (Boiss)	48	Spherical	Rh-b	74	Sunlight	120	Current study
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Ragia</i>	34	Spherical	Rh-b	83	Mercury vapor lamp (250 W)	105	[5]
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Involucrata</i> L.	38	Nanoflakes	Rh-b	68	Sunlight	180	[21]
ZnO CuO	Green synthesis	<i>Ficus benghalensis</i>	61	Spherical	CV	99	Sunlight	120	Current study
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Retama monosperma</i> L. (Boiss)	48	Hexagonal	CV	97	Sunlight	120	Current study
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Retama monosperma</i> L. (Boiss)	–	–	CV	95	Mercury vapor lamp (125 W)	60	[69]
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Ficus religiosa</i>	19	Hexagonal	CV	86	Xenon lamp (500 W)	90	[71]
ZnO NPs	Green synthesis	<i>Delonix elata</i>	10-35	Spherical	CV	98	Xenon lamp (500 W)	120	[72]
Sm-ZnO	Sol-gel	–	23			96			
Dy-ZnO			22			97			
Nd-ZnO			28			94			

Fig. 12 The schematic description of a potential mechanism of the photodegradation of Rh-b and CV in the presence of direct sunlight with ZnO||CuO NC catalyst



$HO_2\bullet$, as described in Eqs. 11, 12, 13 [52]. Equations 15, 16, 17, 18, and 19 describe the transformation of the dye into an intermediate compound (IC), which is further degraded into harmless product (HP) combined with CO_2 and H_2O after interaction with the free radical molecules $O_2^-\bullet$, $OH\bullet$, and $HO_2\bullet$ [74]. In the current study, direct sunlight-based photocatalytic degradation showed better results for Rh-b and CV dye removal for ZnO||CuO NC compared to ZnO NPs. The proposed mechanism is heterojunction (p,n) photocatalytic degradation, achieved by combining CuO (p-type) and ZnO (n-type) semiconductors to create ZnO||CuO NC. This enhances the photogeneration of the electron-hole (e^-/h^+) pair upon light exposure on the surface of the nanocatalyst, contributing to chemical reactions that produce highly reactive free radicals, including $O_2^-\bullet$, $OH\bullet$, and $HO_2\bullet$, through an oxidation-reduction process. These radicals are capable of degrading dye molecules into nontoxic compounds [11, 21]. The proposed mechanism, illustrated in Fig. 12, follows the traditional type II charge transfer process: The photogeneration of e^-/h^+ occurs due to the excitation of electrons in the CuO and ZnO surfaces by sunlight photons. The e^- in the valence band (VB) are excited and ejected into the conduction band (CB), leaving behind a hole (h^+) in the VB for both ZnO and CuO. These electrons (e^-) could move from the CB of CuO to the CB of ZnO, while the h^+ also migrate from the VB of ZnO to the VB of CuO due to their immediate physical contact and difference in Fermi levels. As a result, there is an accumulation of e^- in the CB of ZnO and h^+ in the VB of CuO, as shown in Eq. 10 [59]. In this system, CuO acts as an oxidative agent, while ZnO serves as a reductive one [73]. The h^+ in the VB of ZnO interacts with H_2O and OH (hydroxide radical) to create $HO\bullet$, while the e^- in the CB of CuO combine with O_2 to form the radical anion superoxide $O_2^-\bullet$, which can interact with h^+ to produce $HO_2\bullet$, as described in Eqs. 11, 12, 13 [52]. Equations 15, 16, 17,

18, and 19 describe the transformation of the dye into an IC, which is further degraded into HP combined with CO_2 and H_2O after interaction with the free radical molecules $O_2^-\bullet$, $OH\bullet$, and $HO_2\bullet$ [74].



5 Conclusion

This study highlights the exceptional photocatalytic properties of ZnO||CuO NC and ZnO NPs in effectively removing Rh-b and CV dyes from wastewater under natural conditions. ZnO NPs and ZnO||CuO NC were synthesized by an environmentally friendly green chemistry method, with the use of stem extract of *Retama monosperma L. (Boiss)* serving as both a reducing and stabilizing agent. The nanoparticles were extensively characterized using XRD, FTIR, RAMAN, UV-DRS, and FESEM-EDS, confirming the successful synthesis of ZnO||CuO NC and ZnO NPs. The incorporation of *CuO* into *ZnO* significantly enhanced the photocatalytic activity. When exposed to direct solar radiation and under natural conditions, the ZnO||CuO NC catalyst achieved remarkable dye removal efficiency, with 95.58% degradation of Rh-b and 99.35% degradation of CV, surpassing the performance of pure ZnO NPs. The degradation followed a mixed kinetic model combining pseudo-first-order and second-order kinetics, reflecting the efficiency and complexity of the photocatalytic process. These results demonstrate the potential of ZnO||CuO NC as a highly efficient and sustainable photocatalyst for treating dye-contaminated wastewater. This research offers valuable insights into addressing the environmental challenge of dye pollution, with future efforts aimed at optimizing and scaling up the process for broader applications.

Acknowledgements The authors would like to extend our heartfelt thanks to the Laboratory of Applied Chemistry, University of Biskra, Algeria. Also, the authors extend special thanks to Dr. Harakati Brahim, Head of the Department of Material Science, Echahid Cheikh Larbi Tebessi University, Tebessa, Algeria, for his dedication and assistance that were instrumental in achieving the results presented in this paper.

Author Contributions Conceptualization, S.S. and A.G.; methodology, S.S.; software, S.S.; validation, S.S. and A.G.; formal analysis, S.S.; investigation, S.S.; resources, S.S.; data curation, S.S.; writing—original draft preparation, S.S.; writing—review and editing, S.S. and A.G.; visualization, A.G.; supervision, A.G.; project administration, A.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Data Availability All data generated or analyzed during this study is included in this published article.

Declarations

Ethics approval Not applicable.

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

References

- Tang M, Lu S, He L, Zhu X, Feng W, Zhang W (2022) Preparation, characterization of ZnTiO₃/ZnO composite materials and their photocatalytic performance. *Nanomaterials* 12:1345. <https://doi.org/10.3390/nano12081345>
- Varadavenkatesan T, Lyubchik E, Pai S, Pugazhendhi A, Vinayagam R, Selvaraj R (2019) Photocatalytic degradation of Rhodamine B by zinc oxide nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Cyanometra ramiflora*. *J Photochem Photobiol B: Biol* 199:111621. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111621>
- Padervand M, Bargahi A, Eftekhari-Sis B, Saadi M, Ghasemi S, Dawi EA, Labidi A, Mahmoudi G, Gargari MS (2024) In-situ synthesis of SnO/CuSnO₃ nanostructures to catalyze azo dye degradation, CO₂ reduction, and amines direct alkylation reactions under visible light. *Results Eng* 23:102515. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102515>
- Behnaz Shirdel, Behnajady Mohammad A (2020) Visible-light-induced degradation of Rhodamine B by Ba doped ZnO nanoparticles. *J Molecular Liquids* 315:113633. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113633>
- Jeevarathinam M, Asharani IV (2024) Synthesis of CuO, ZnO nanoparticles, and CuO-ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B: a comparative study. *Sci Rep* 14(1):9718. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-60008-7>
- Modi S, Yadav VK, Gacem A, Ali IH, Dave D, Khan SH, Yadav KK, Rather SU, Ahn Y, Son CT et al (2022) Recent and emerging trends in remediation of methylene blue dye from wastewater by using zinc oxide nanoparticles. *Water* 14(11):1749. <https://doi.org/10.3390/w14111749>
- Naderahmadian A, Eftekhari-Sis B, Jafari H, Zirak M, Padervand M, Mahmoudi G, Samadi M (2023) Cellulose nanofibers decorated with SiO₂ nanoparticles: green adsorbents for removal of cationic and anionic dyes; kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Int J Biol Macromol* 247:125753. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125753>
- Zirak M, Abdollahiyani A, Eftekhari-Sis B, Saraei M (2018) Carboxymethyl cellulose coated Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanoparticles for methylene blue removal: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Cellulose* 25(1):503–515. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1717-x>
- Selvaraj R, Nagendran V, Varadavenkatesan T, Goveas LC, Vinayagam R (2024) Stable silver nanoparticles synthesis using *Tabebuia aurea* leaf extract for efficient water treatment: a sustainable approach to environmental remediation. *Chem Eng Res Des* 208:456–463. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.02.008>
- Gharbi AH, Laouini SE, Hemmami H, Bouafia A, Gherbi MT, Ben Amor I, Hasan GG, Abdullah MMS, Trzepieciński T, Abdullah JAA (2024) Eco-friendly synthesis of Al₂O₃ nanoparticles: comprehensive characterization properties, mechanics, and photocatalytic dye adsorption study. *Coatings* 14(7):848. <https://doi.org/10.3390/coatings14070848>
- Soltani S, Gacem A, Choudhary N, Yadav VK, Alsaedi H, Modi S, Patel A, Khan SH, Cabral-Pinto MM, Yadav KK et al (2023) Scallion peel mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their applications as nano fertilizer and photocatalyst for removal of organic pollutants from wastewater. *Water* 15(9):1672. <https://doi.org/10.3390/w15091672>
- Druzian DM, Oviedo LR, Wouters RD, Loureiro SN, Ruiz YPM, Galembek A, Pavoski G, Espinosa DCR, dos Santos C, dos Santos JHZ (2023) A bimetallic nanocatalyst from carbonaceous waste for crystal violet degradation. *Mater Chem Phys* 297:127455. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127455>
- Pare B, Barde VS, Solanki VS, Agarwal N, Yadav VK, Alam MM, Gacem A, Alsufyani T, Khedher NB, Park JW et al (2022) Green synthesis and characterization of LED-irradiation-responsive nano ZnO catalyst and photocatalytic mineralization of malachite green dye. *Water* 14(20):3221. <https://doi.org/10.3390/w14203221>

14. Blažeka D, Car J, Klobučar N, Jurov A, Zavašnik J, Jagodar A, Kovačević E, Krstulović N (2020) Photodegradation of methylene blue and rhodamine B using laser-synthesized ZnO nanoparticles. *Mater* 13(19):4357. <https://doi.org/10.3390/ma13194357>
15. Kumari V, Yadav S, Jindal J, Sharma S, Kumari K, Kumar N (2020) Synthesis and characterization of heterogeneous ZnO/CuO hierarchical nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Adv Powder Technol* 31(7):2658–2668. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.04.033>
16. Truong TTh, Pham TT, Truong TTT, Pham TD (2022) Synthesis, characterization of novel ZnO/CuO nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for rhodamine B dye degradation. *Environ Sci Pollut Res* 29(15):22576–22588. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17106-0>
17. Da Silva MDC, Rodrigues Druzian DM, Brum LFW, dos Santos C, Pavoski G, Espinosa DCR, Ruiz YPM, Galembeck A, da Silva WL (2024) Green synthesis of ZrO₂/PdO-NPs for photodegradation of anionic dyes: photocatalytic activity and machine learning modelling. *J Mol Liq* 410:125581. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125581>
18. Gonzaga ER (2009) Role of UV light in photodamage, skin aging, and skin cancer: importance of photoprotection. *Am J Clin Dermatol* 10:19–24. <https://doi.org/10.2165/0128071-200910001-00004>
19. Saad Algarni T, Abdul NAY, Al Kahtani A, Aouissi A (2022) Photocatalytic degradation of some dyes under solar light irradiation using ZnO nanoparticles synthesized from *Rosmarinus officinalis* extract. *Green Chem Lett Rev* 15(2):460–473. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2089059>
20. Dawi EA, Padervand M, Bargahi A, Eftekhari-Sis B, Bahrami MK, Abdelkader A (2023) Efficient visible-light-driven photocatalytic removal of Acid Blue 92, *E. coli*, and *S. aureus* over Ag-AgCl nanoparticles-decorated bismuth sulfide microparticles. *Mater Res Express* 10(10):105008. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abc864>
21. Yadav S, Rani N, Saini K (2023) Coupling ZnO with CuO for efficient organic pollutant removal. *Environ Sci Pollut Res* 30(28):71984–72008. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24139-6>
22. Migdadi AB, Alqadi MK, Alzoubi FY, Al-Khateeb HM, Bani-Hani WT (2022) Photocatalytic activity of prepared ZnO/CuO nanocomposite and kinetic degradation study of methylene blue. *J Mater Sci Mater Electron* 33(36):26744–26763. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09341-z>
23. Oviedo LR, Durzian DM, Montagner GE, Ruiz YPM, Galembeck A, Pavoski G, Espinosa DCR, Dalla Nora LD, da Silva WL (2024) Supported heterogeneous catalyst of the copper oxide nanoparticles and nanozeolite for binary dyes mixture degradation: machine learning and experimental design. *J Mol Liq* 402:124763. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124763>
24. Boutalbi A, Mohammed HA, Meneceur S, Laouini SE, Abdullah JAA, Alharthi F, Hasan GG (2023) Photocatalytic dye degradation efficiency and reusability of potassium polyacrylate hydrogel loaded Ag@ZnO nanocomposite. *Trans Met Chem* 48(5):353–363. <https://doi.org/10.1007/s11243-023-00548-5>
25. Mallikarjunaswamy C, Parameswara P, Pramila S, Nagaraju G, Deepakumari HN, Lakshmi Ranganatha V (2022) Green and facile synthesis of zinc oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic organic pollutant degradation. *J Mater Sci Mater Electron* 33(25):20361–20372. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08852-z>
26. Modi S, Yadav VK, Amari A, Alyami AY, Gacem A, Harharah HN, Fulekar MH (2023) Photocatalytic degradation of methylene blue dye from wastewater by using doped zinc oxide nanoparticles. *Water* 15(12):2275. <https://doi.org/10.3390/w15122275>
27. Rangel WM, Santa RAA, Riella HG (2020) A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. *J Mater Res Technol* 9(1):994–1004. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.039>
28. Khashan KS, Sulaiman GM, Abdulameer FA (2016) Synthesis and antibacterial activity of CuO nanoparticles suspension induced by laser ablation in liquid. *Arab J Sci Eng* 41:301–310. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1733-7>
29. Khun K, Ibutoto ZH, AlSalhi MS, Atif M, Ansari AA, Willander M (2013) Fabrication of well-aligned ZnO nanorods using a composite seed layer of ZnO nanoparticles and chitosan polymer. *Mater* 6(10):4361–4374. <https://doi.org/10.3390/ma6104361>
30. Essa WK (2024) Methylene blue removal by copper oxide nanoparticles obtained from green synthesis of *Melia azedarach*: kinetic and isotherm studies. *Chem* 6(1):249–263. <https://doi.org/10.3390/chemistry6010012>
31. Chuy GP, Muraro PCL, Viana AR, Pavoski G, Espinosa DCR, Vizotto BS, da Silva WL (2022) Green nanoarchitectonics of silver nanoparticles for antimicrobial activity against resistant pathogens. *J Inorg Organomet Polym Mater* 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02080-4>
32. Da Silva WL, Muraro PCL, Pavoski G, Espinosa DCR, Dos Santos JHZ (2022) Preparation and characterization of biochar from cement waste for removal of rhodamine B dye. *J Mater Cycles Waste Manag* 24(4):1333–1342. <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01385-x>
33. León-González AJ, Navarro I, Acero N, Muñoz Mingarro D, Martín-Cordero C (2018) Genus *Retama*: a review on traditional uses, phytochemistry, and pharmacological activities. *Phytochem Rev* 17:701–731. <https://doi.org/10.1007/s11101-018-9555-3>
34. Alyami MH, Fakhry AM, El Halfawy NM, Toto SM, Sedky NK, Yassin HA, Fahmy SA, Mokhtar FA (2023) *Retama monosperma* chemical profile, green synthesis of silver nanoparticles, and antimicrobial potential: a study supported by network pharmacology and molecular docking. *RSC Adv* 13(37):26213–26228. <https://doi.org/10.1039/d3ra05116a>
35. Zarrouk A, Bentiss F (2017) Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies. *J Mater Environ Sci* 9:358–369. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.39>
36. Kir I, Laouini SE, Meneceur S, Bouafia AB, Mohammed HAA (2024) Biosynthesis and characterization of novel nanocomposite ZnO/BaMg₂ efficiency for high-speed adsorption of AZO dye. *Biomass Conversion Biorefinery* 14(16):19045–19054. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-02890-5>
37. Djamilia B, Laouini SE, Bouafia AB, Allag N, Barhoum A (2024) In vitro antioxidant activities of copper mixed oxide (CuO/Cu₂O) nanoparticles produced from the leaves of *Phoenix dactylifera* L. *Biomass Conversion Biorefinery* 14(5):6567–6580. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-02890-5>
38. Serouti A, Laouini SE, Meneceur S, Hasan GG, Mohammed HA, Salmi C, Kir I, Ferhat MF, Ben Ali O, Amin AA, Johar (2024) Biogenic ZnO/CuO/Fe₂O₃ nanocomposite: a groundbreaking approach for enhanced degradation capabilities and reusability in dye removal applications. *Arab J Sci Eng* 49(1):753–764. <https://doi.org/10.1007/s13369-024-06127-1>
39. Azzi M, Medila I, Toumi I, Laouini SE, Bouafia AB, Hasan GG, Mohammed HA, Mokni S, Alsalmeh A, Barhoum A (2023) Plant extract-mediated synthesis of Ag/Ag₂O nanoparticles using *Olea europaea* leaf extract: assessing antioxidant, antibacterial, and toxicological properties. *Biomass Conversion Biorefinery* 1–14. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-05093-w>
40. Gharbi AH, Hemmami H, Laouini SE, Ben Amor I, Zeghoud S, Ben Amor A, Alharthi F, Barhoum A, Abdullah JA (2023) Green synthesis of ZnO@SiO₂ nanoparticles using *Calligonum comosum* L. extract: an efficient approach for organic pollutant degradation

- in wastewater. *Biomass Conversion Biorefinery* 1-12. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-05063-2>
41. Alberti S, Basciu I, Vocciante M, Ferretti M (2021) Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment. *Catalysts* 11(6):678. <https://doi.org/10.3390/catal11060678>
 42. Parra MR, Haque FZ (2014) Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *J Mater Res Technol* 3(4):363–369. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001>
 43. Benbrika C, Menasra H, Kularkar A, Smaili L, Sbahi A (2024) Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using Fe/Ba-doped Bi₄Ti₃O₁₂ nanostructures: mechanism and performance evaluation. *J Phys Chem Solids* 184:111702. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111702>
 44. Silva MCR, Castro-Lopes S, Jerónimo AG, Barbosa R, Lins A, Trigueiro P, Viana BC, Araujo FP, Osajima JA, Peña-García RR (2024) Green synthesis of Er-doped ZnO nanoparticles: an investigation on the methylene blue, eosin, and ibuprofen removal by photodegradation. *Molecules* 29(2):391. <https://doi.org/10.3390/molecules29020391>
 45. Madi K, Chebli D, Ait Youcef H, Tahraoui H, Bouguettoucha A, Kebir M, Zhang J, Amrane A (2024) Green fabrication of ZnO nanoparticles and ZnO/rGO nanocomposites from Algerian date syrup extract: synthesis, characterization, and augmented photocatalytic efficiency in methylene blue degradation. *Catalysts* 14(1):62. <https://doi.org/10.3390/catal14010062>
 46. Naboulsi A, El Himri M, El Haddad M (2023) Adsorption mechanism of a pesticide/herbicide mixture on a new eco-friendly activated carbon of *Retama monosperma* (L.) Boiss using DFT/B3LYP. *Biomass Conversion Biorefinery* 13(15):13715–13728. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04376-6>
 47. Bekru AG, Tufa LT, Zelekew OA, Gwak J, Lee JB, Sabir FKK (2023) Microwave-assisted synthesis of rGO-ZnO/CuO nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Crystals* 13(1):133. <https://doi.org/10.3390/cryst13010133>
 48. Gherbi B, Laouini SE, Meneceur S, Bouafia AB, Hemmami H, Tedjani ML, Thiripuranathar G, Barhoum A, Mena F (2022) Effect of pH value on the bandgap energy and particles size for biosynthesis of ZnO nanoparticles: efficiency for photocatalytic adsorption of methyl orange. *Sustainability* 14(18):11300. <https://doi.org/10.3390/su141811300>
 49. Ifeanyichukwu UL, Fayemi OE, Ateba CN (2020) Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from pomegranate (*Punica granatum*) extracts and characterization of their antibacterial activity. *Molecules* 25(19):4521. <https://doi.org/10.3390/molecules25194521>
 50. Chakraborty S, Simon R, Antonia TZ, R A, Anoop V, Vadakkekara MNL, (2022) Microwave-assisted synthesis of ZnO decorated acid functionalized carbon nanotubes with improved specific capacitance. *J Appl Electrochem* 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01621-6>
 51. Fuku X, Modibedi MM, Mathe M (2020) Green synthesis of Cu/Cu₂O/CuO nanostructures and the analysis of their electrochemical properties. *SN Appl Sci* 2:1–15. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2704-5>
 52. Sakib AA, Masum SM, Hoinkis J, Islam R, Molla MAI (2019) Synthesis of CuO/ZnO nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye. *J Compos Sci* 3(3):91. <https://doi.org/10.3390/jcs3030091>
 53. Phang YK, Aminuzzaman M, Akhtaruzzaman Md, Muhammad G, Ogawa S, Watanabe A, Tey LH (2021) Green synthesis and characterization of CuO nanoparticles derived from papaya peel extract for the photocatalytic degradation of palm oil mill effluent (POME). *Sustainability* 13(2):796. <https://doi.org/10.3390/su13020796>
 54. Badri A, Alvarez-Serrano I, Aloui F, Jabli M (2023) Green synthesis of ZnO-NPs from prickly pear peels extract and their methylene blue degradation activities. *J Mater Sci Mater Electron* 34(19):1503. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10917-6>
 55. Iqbal J, Abbasi BA, Yaseen T, Zahra SA, Shahbaz A, Shah SA, Uddin S, Ma X, Raouf B, Kanwal S, et al. (2021) Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Elaeagnus angustifolia* L. leaf extracts and their multiple in vitro biological applications. *Sci Rep* 11(1):20988. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99839-z>
 56. Saadi H, Khaldi O, Pina J, Costa T, Seixas de Melo JS, Vilarinho P, Benzarti Z (2024) Effect of Co doping on the physical properties and organic pollutant photodegradation efficiency of ZnO nanoparticles for environmental applications. *Nanomaterials* 14(1):122. <https://doi.org/10.3390/nano14010122>
 57. Abomuti MA, Danish EY, Firoz A, Hasan N, Malik MA (2021) Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Salvia officinalis* leaf extract and their photocatalytic and antifungal activities. *Biol* 10(11):1075. <https://doi.org/10.3390/biology10111075>
 58. Umadevi G, Krishna KG (2024) *Camellia sinensis*-mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: an eco-friendly approach for high-performance gas sensing. *Sens Actuators A Phys* 374:115479. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115479>
 59. Siddiqui VU, Ansari A, Ansari MT, Akram MK, Siddiqi WA, Alosaimi AM, Hussein MA, Rafatullah M (2021) Optimization of facile synthesized ZnO/CuO nanophotocatalyst for organic dye degradation by visible light irradiation using response surface methodology. *Catalysts* 11(12):1509. <https://doi.org/10.3390/catal11121509>
 60. Al Baroot A, Alheshibri M, Drmash QA, Akhtar S, Kotb E, Elsayed KA (2022) A novel approach for fabrication ZnO/CuO nanocomposite via laser ablation in liquid and its antibacterial activity. *Arab J Chem* 15(2):103606. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2021.103606>
 61. Musa I, Faqi R (2024) Structural, electrostatic force microscopy, work function, and optical characterization of pure and Al-doped ZnO nanoparticles. *Results Mater* 22:100570. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100570>
 62. Khanam BR, Manjunatha T, Angadi B, Kumar P, Singh B, Khadke UV (2024) Gamma radiation-induced modifications in the physicochemical features of ZnO nanoparticles synthesized using microwave technique. *Ceram Int* 50(3):5552–5561. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.310>
 63. Shinde P, Punde A, Shah S, Waghmare A, Hase Y, Bade B, Doiphode V, Ladhane S, Rahane S, Kale D et al (2024) Plasmonic Au nanoparticles sensitized ZnO/CuO heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 54:1073–1084. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.276>
 64. Salem BB, Essalah G, Ameer SB, Duponchel B, Guermazi H, Guermazi S, Leroy G (2023) Synthesis and comparative study of the structural and optical properties of binary ZnO-based composites for environmental applications. *RSC Adv* 13(9):6287–6303. <https://doi.org/10.1039/d2ra07837f>
 65. Jalali N, Nami M, Rashchi F, Rakhsha A (2022) Photocatalytic properties of ZnO/CuO nanocomposite prepared in acidic media. *J Ultrafine Grained Nanostructured Mater* 55(1):21–30. <https://doi.org/10.22059/jufgmsm.2022.01.04>
 66. Adeyemi JO, Onwudiwe DC, Oyediji AO (2022) Biogenic synthesis of CuO, ZnO, and CuO-ZnO nanoparticles using leaf extracts of *Dovyalis caffra* and their biological properties. *Molecules* 27(10):3206. <https://doi.org/10.3390/molecules27103206>
 67. Ben Amor IB, Hemmami H, Laouini SE, Ben Temam H, Zaoui H, Barhoum A (2023) Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from *Pimelia Payraudi* Latreille for antibacterial applications. *World J Microbiol Biotechnol* 39(1):19. <https://doi.org/10.1007/s11274-022-03464-5>

68. Basit RA, Abbasi Z, Hafeez M, Ahmad P, Khan J, Khandaker MU, Al-Mugren KS, Khalid A (2023) Successive photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO, CuO and ZnO/CuO synthesized from *Coriandrum sativum* plant extract via green synthesis technique. *Crystals* 13(2):281. <https://doi.org/10.3390/cryst13020281>
69. Pandey B, Bhamini T, Meel D, Singh P, Tewatia H (2023) Phyto-fabrication of zinc oxide nanoparticles using *Ficus religiosa* and its potential application in degradation of crystal violet dye. *Appl Chem Eng* 6(3). <https://doi.org/10.59429/ace.v6i3.1571>
70. Gbair GA, Alshamsi HA (2022) Facile green synthesis of CuO-ZnO nanocomposites from *Argyrea nervosa* leaves extract for photocatalytic degradation of Rhodamine B dye. *Biomass Convers Biorefinery*:1-16. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03408-x>
71. Karthik P, Ravichandran S, Mukkannan A, Rajesh J (2022) Plant-mediated biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Delonix elata*: a promising photocatalyst for crystal violet degradation. *Inorg Chem Commun* 146:110122–110122. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110122>
72. Dhiman P, Rana G, Kumar A, Dawi EA, Sharma G (2023) Rare earth doped ZnO nanoparticles as spintronics and photocatalysts for degradation of pollutants. *Molecules* 28(6):2838. <https://doi.org/10.3390/molecules28062838>
73. Alsulmi A, Mohammed NN, Soltan A, Messih MFA, Ahmed MA (2023) Engineering S-scheme CuO/ZnO heterojunctions sonochemically for eradicating RhB dye from wastewater under solar radiation. *RSC Adv* 13(19):13269–13281. <https://doi.org/10.1039/D3RA00924F>
74. Hanif MA, Akter J, Kim YS, Kim HG, Hahn JR, Kwac LK (2022) Highly efficient and sustainable ZnO/CuO/g-C₃N₄ photocatalyst for wastewater treatment under visible light through heterojunction development. *Catalysts* 12(2):151. <https://doi.org/10.3390/catal12020151>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Annexe 2 : Communications internationales et nationales

Communications internationales

- 'Synthesis of pristine and doped zinc oxide nanoparticles and their application of remediation of methylene bleu from wastewater' [ICPMSAM'23](#), 27-28 Novembre 2023, Université 20 Août 1955, Skikda.
- 'Biosynthesis of Zinc oxide nanoparticles by using scallion peel extract and their photocatalytical removal of methylene Bleu from wastewater' [CIC7](#), 27-29 Novembre, 2024, Université de Batna 1, Batna.
- 'Photocatalytic degradation of some cationic dyes under solar irradiation using ZnO nanoparticles synthesized from Retama monosperma L. (Bois) stems extract ' ([MEE'2025](#), April 21-22, 2025, El Oued.

Communication nationale

- 'Assessment of the Radioactivity Level of Water around Phosphate Deposit in the Eastern part of Algeria' [CNMSSE 2025](#), 15 Novembre 2023, Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi, Tébessa.



*1st International Conference on Physico-chemistry,
Materials Sciences & Applied Mathematics*

(ICPMSAM'23)

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

(N°505568)



*This Certificate that, **SOLTANI Soufiane***

*Has attended the conference on November 27-28, 2023 with the Poster presentation
entitled: Synthesis of pristine and doped zinc oxide nanoparticles and their
application of remediation of methylene blue from wastewater
as the main author of this work.*

Co-authors are respectively: Amel gacem, Salim boukhessaim

Chairman of the Conference



CONFERENCE



Dr. BOUATROUS Melhem

Certificate of Attendance

This is to certify that

Sofiane Soltani

Has presented a Poster Communication entitled:

Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by using scallion peel extract and their photocatalytic removal of methylene blue from wastewater

With Co-authors: Amel Gacem

In The 7th International Symposium on Chemistry (CIC 7),

held on 27 - 29 November 2024, Batna, Algeria

Dean of the Faculty of Matter Sciences



أ.د. حابطة حمادة
مديرة كلية علوم المادة



Director of LCCE Laboratory.



أ.د. تمر سميت صابر بليسة
مديرة مختبر
الكيمياء و كيمياء البيئة



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

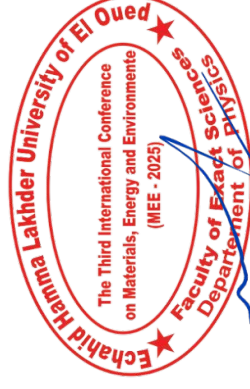
This certificate is presented to:

Soufiane Soltani

Presented an **Oral** in “ The Third International Conference on **Materials, Energy & Environment (MEE’2025)** ” which took place on April 21-22, 2025 in El Oued – Algeria.

The presentation was titled: “**Photocatalytic degradation of some cationic dyes under solar irradiation using ZnO nanoparticles synthesized from Retama monosperma L. (Bois) stems extract**”

Co-authors: **Amel Gacem, Mohamed Hamza Benabdelkrim**



Prof. Mohammed El Hadi Attia
General Chair



**FIRST NATIONAL CONFERENCE ON MAINTENANCE AND SAFETY
IN THE SERVICE OF THE ENVIRONMENT (CNMSSE 2023)**

Certificate of Participation

Soufiane Soltani

This is to certify that

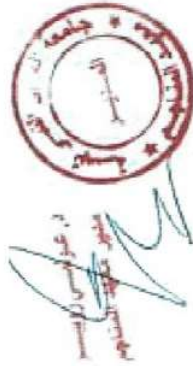
*attended to the First national Conference on (CNMSSE 2023), held on November 14- 15, 2023, University of Echahid Cheikh Larbi
Tebessi, Tebessa, Algeria, has presented orally the paper entitled:*

Assessment of the Radioactivity Level of Water Around Phosphate Deposits in the Eastern Part of Algeria.

Co-authors: Azli Tarek, Zidouni Faiza

Algeria, Tebessa: 15th November 2023

Chairman of conference



**GENERAL CHAIRMAN
Dr. TALEB Mounia**



