



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



Université 20 Août 1955-SKIKDA

Faculté de  
Technologie

Département  
de Pétrochimie

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème :

**La dégradation d'un polluant organique par des photocatalyseurs à base de Zn**

Réalisé par :

•BOULABEIZ Madjda

Encadré par :

•Dr. CHENCHANA Asma

Année Universitaire 2024/2025

«الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ»

## Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers **Dieu Tout-Puissant** pour m'avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mon encadrant, **Dr. CHENCHANA Asma** pour sa précieuse disponibilité, ses conseils avisés, son accompagnement constant et sa bienveillance tout au long de la réalisation de ce mémoire. Son expertise et son soutien ont été précieux pour l'aboutissement de ce projet.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe de **laboratoire**, et en particulier les **ingénieurs et techniciens**, pour leur accueil chaleureux, leur accompagnement technique et leur esprit de collaboration tout au long de mon stage.

Je dois également remercier madame **Dr BENDJAMA Meriem** qui a contribué dans l'enrichissement de notre travail par son aide et ses conseils.

Enfin, je n'oublie pas de remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réussite de ce mémoire.

## **Dédicace**

*À ceux qui ont cru en moi, même dans le silence.*

*À ma famille, pour son amour et son soutien inconditionnels,*

*À mes proches, pour leur présence précieuse.*

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la photodégradation du bleu de méthylène par des photocatalyseurs à base de zinc (Zn) dopé par de différents métaux (Fe, Cu, Ni, Ag) sous deux types d'irradiation UV et solaire. Les photocatalyseurs sont préparés par deux méthodes la co-précipitation et l'imprégnation, puis calcinés à 500°C. L'effet du pH sur l'efficacité de la dégradation a également été étudié. La photodégradation de bleu de méthylène sous irradiation UV a montré que le pH optimal égale à 6 pour les photocatalyseurs Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn avec un taux de rendement 65%, 28%, 20%, 55%, 100% respectivement. Sous irradiation solaire a montré que le pH optimal égale à 6 pour les photocatalyseurs Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn avec un taux de rendement 100%. Le photocatalyseur (Ag-Zn) s'est révélé le plus performant dans la dégradation du colorant BM.

Mots clés : photodégradation, coprecipitation, imprégnation, bleu de méthylène, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn.

## **Abstract**

This work focuses on the study of the photodegradation of methylene blue by zinc (Zn) photocatalysts doped with different metals (Fe, Cu, Ni, Ag) under two types of UV and solar irradiation. The photocatalysts are prepared by two methods, co-precipitation and impregnation, and then calcined at 500°C. The effect of pH on the degradation efficiency was also studied. The photodegradation of methylene blue under UV irradiation showed that the optimum pH equals 6 for Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn photocatalysts with an efficiency rate of 65%, 28%, 20%, 55%, 100% respectively. Under solar irradiation showed that the optimum pH equals 6 for Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn photocatalysts with an efficiency rate of 100%. The photocatalyst (Ag-Zn) was found to be the most efficient in degrading the MB dye.

**Keywords:** photodegradation, coprecipitation, impregnation, methylene blue, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn.

## ملخص

يركز هذا العمل على دراسة التحلل الضوئي للأزرق الميثيلين بواسطة محفزات ضوئية تعتمد على الزنك (Zn) المشوب بالمعادن (Ag، Ni، Cu، Fe) تحت نوعين من الأشعة فوق البنفسجية والإشعاع الشمسي. يتم تحضير المحفزات الضوئية بطريقتين، الترسيب المشترك والتشريب، ثم يتم تحميصها عند 500 درجة مئوية. يتم تحضير المحفزات الضوئية بطريقتين، الترسيب المشترك والتشريب، ثم يتم تحميصها عند 500 درجة مئوية. كما تمت دراسة تأثير درجة الحموضة (pH) على كفاءة التحلل. أظهرت عملية التحلل الضوئي للأزرق الميثيلين تحت الأشعة فوق البنفسجية أن اظهر درجة الحموضة المثلى تساوي 6 للمحفزات الضوئية Zn، Cu-Zn، Fe-Zn، Ni-Zn و Ag-Zn، بمعدلات كفاءة 65%، و28%، و20%، و55%، و100% على التوالي. اما تحت الإشعاع الشمسي فقد اظهر ان الرقم الهيدروجيني الأمثل هو 6 للمحفزات الضوئية Zn، Cu-Zn، Fe-Zn، Ni-Zn، بكفاءة 100%. أثبت المحفز الضوئي (Ag-Zn) أنه الأكثر كفاءة في تحلل صبغة.

الكلمات المفتاحية: المحفزات الضوئية، الترسيب المشترك، التشريب، أزرق الميثيلين، Cu-Zn، Fe-Zn، Ni-Zn، Ag-Zn، Zn.

## Sommaire

Introduction générale .....	1
Références bibliographiques .....	3
Chapitre 1.....	4
I.    Introduction.....	5
II.   Les nanomatériaux.....	5
II.1. Définition des nanomatériaux.....	5
II.2. Les grandes familles de nanomatériaux.....	6
II.2.1. les matériaux nano-chargés(nano-renforcés).....	6
II.2.2. Les matériaux nanostructurés en surface.....	7
II.2. 3. Les matériaux nano-structurés en volume.....	8
II. 3. Propriétés des nanomatériaux.....	9
II. 4. La fabrication des nanostructures.....	10
III.  Domaines d'applications des nanostructures.....	12
IV.  Avantages et inconvénients de la nanotechnologie.....	12
IV.1. Avantages.....	12
IV.2. Inconvénients.....	13
V.    Les métaux de transition.....	13
V.1. Généralités.....	14
V.2. Le fer .....	14
V.2.1. Définition.....	14
V.2.2. Caractéristiques de fer.....	15
V.2.3. Utilisation de fer.....	15
V.3. Le nickel .....	15
V. 3. 1. Définition.....	15
V. 3. 2. Caractéristiques du nickel .....	15
V. 3. 3. Utilisation du nickel .....	15
V. 4. Le cuivre .....	15

V. 4. 1. Définition.....	16
V.4.2. Caractérisation.....	16
V. 4. 3. Utilisation.....	16
VI. Conclusion.....	16
Référence bibliographique.....	17
Chapitre 2.....	18
Introduction.....	19
II. Sources de la pollution de l'eau.....	19
III. Principaux polluants d'eau.....	20
III. 1. Pollution par les activités agricoles.....	20
III. 2. Pollution par les activités industrielles .....	20
IV. Les colorants .....	21
IV. 1. Généralités.....	21
IV. 2. Définition des colorants .....	21
IV. 3. Les types des colorants.....	22
IV. 3.1. Les colorants naturels .....	22
IV. 3.2. Les colorants textiles .....	23
IV. 4. Classification .....	23
IV. 4. 1. Classification chimique .....	23
IV. 4. 2. Classification tinctoriale .....	25
V. Polluants étudiés.....	26
V. 1. Le bleu de méthylène .....	26
V. 2. La toxicité du Bleu de méthylène .....	28

V. 3. Dégradation de bleu de méthylène.....	28
V. 3. 1. Les procédés classiques.....	29
V. 3. 1. 1. Procédés membranaires.....	29
V. 2. 1. 2. Procédés biologiques.....	29
V. 2. 1. 3. L'adsorption.....	30
V. 2. 2. Les procédés d'oxydation avancés (POA).....	30
VI. La photocatalyse.....	31
VI. 1. Le principe de la photocatalyse.....	31
VI. 2. La photocatalyse hétérogène.....	32
VII. Conclusion .....	33
Références bibliographiques.....	34
Chapitre 3.....	36
I. Introduction .....	37
II. Partie expérimentale.....	37
II. 1. Matériaux .....	37
II. 2. Synthèse.....	37
II. 2. 1. Préparation de M-Zn (M=Cu, Fe, Ni, Ag) avec la méthode d'imprégnation.....	37
II. 3. Photodégradation du bleu de méthylène.....	41
II. 4. Résultat et discussion .....	43
II. 4. 1. Irradiations ultra-violet .....	43
II. 4. 1. 1. L'efficacité des photocatalyseurs.....	43
II. 4. 1. 2. L'effet pH.....	46
II. 4. 2. Irradiations Solaires.....	53
II. 4. 2. 1. L'efficacité des photocatalyseurs.....	53

II. 4. 2. 2. Effet du pH.....	56
III. Conclusion .....	62
Références bibliographiques.....	63
Conclusion générale .....	64

## Liste de figures

Les figures	Les Titres	Pages
<b>Chapitre 1</b>		
Figure I-1	Représentation de l'échellenanométrie	6
Figure I-2	Polymère renforcé par les nanotubes de carbone	7
Figure I-3	Couche formée de billes de silice, déposé sur un sport en alumine	8
Figure I-4	Nanoparticules d'oxyde de zinc en forme d'étoile et e pompons pour l'industrie cosmétique	9
Figure II-5	Approche ascendante et approche descendante	10
Figure III-6	Schéma des applications des nanostructures	12
Figure IV--5	Tableau périodique	14
<b>Chapitre 2</b>		
Figure IV-1	Source de colorants naturels : plantes et mollusques	22
Figure IV-2	Structure chimique de colorant azoïque	23
Figure IV-3	Structure chimique de colorant anthraquinonique	24
Figure IV-4	Structure chimique de colorant indigoïde	24
Figure IV-5	Structure chimique de colorant xanthène	24
Figure IV-6	Structure chimique de colorant phtalocyanine	25
Figure IV-7	Structure chimique des colorants nitrés et nitrosés	25
Figure V-8	Bleu de méthylène	27
Figure V-9	Différents méthodes d'oxydation avancées	31
Figure VI-10	Principe de la photocatalyse	33
<b>Chapitre 3</b>		

Figure II-1	Préparation des solutions M-Zn avec a : Cu-Zn, b :Fe-Zn, c : Ni-Zn, d : Ag- Zn	38
Figure II-2	L'apparition du précipité des solutions avec : Cu-Zn, b :Fe-Zn, c : Ni-Zn, d : Ag-Zn	39
Figure II-3	Filtration des solutions	40
Figure II-4	Séchage et calcination	40
Figure II-5	La lampe UV (365nm)	41
Figure II-6	Le protocole de la photocatalyse UV	42
Figure II-7	La dégradation de couleur de bleu deméthylène avec le photocatalyseur Ag-Zn en utilisant les irradiations UV	42
Figure II-8	La photocatalyse des solutions contenants le bleu de méthylène appliqué sous irradiations solaires	42
Figure II-9.	Analyse de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène en présence des catalyseurs : Zn, Cu- Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn dans le milieu neutre (pH=6) sous irradiation UV	44
Figure II-10	L'analyse de Bleu de méthylène dans l'appgjjklmareil de spectroscopie	45
Figure II-11	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Zn sous irradiation UV	47
Figure II-12	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Cu-Zn sous irradiation UV	48
Figure II-13	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Fe-Zn sous irradiation UV	49
Figure II-14	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Ag-Zn sous irradiation UV.	50
Figure II-15	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Ni-Zn sous irradiation UV	52
Figure II-16	Analyse de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène	

	en présence des catalyseurs : Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn dans le milieu neutre (pH=6) sous irradiation solaire	54
Figure II-17	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Zn sous irradiation solaire	56
Figure II-18	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Cu-Zn sous irradiation solaire	57
Figure II-19	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Fe-Zn sous irradiation solaire	58
Figure II-20	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Ni-Zn sous irradiation solaire	59
Figure II-21	Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Ag-Zn sous irradiation solaire	60

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
---------	-------	------

	<b>Chapitre I</b>	
<b>Tableau II-1</b>	Les propriétés des nanomatériaux	9
	<b>Chapitre II</b>	
<b>Tableau II-1</b>	Les principaux groupes chromophores et auxochromes	22
<b>Tableau V-1</b>	Les propriétés de bleu de méthylène	27
	<b>Chapitre III</b>	
<b>Tableau II-1 :</b>	Le rendement de la photodegradation de bleu de méthylène par irradiations UV	43
<b>Tableau II-2</b>	Le rendement de la photodegradation de bleu de méthylène par irradiation solaires	53

## **Introduction générale**

L'eau est un trésor très précieux dans tout le globe terrestre, grâce à son énorme utilité et importance pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Il se considère comme une source indispensable pour des divers phénomènes vitaux, les moyens de transport et les opérations énergétiques, ainsi qu'un élément important pour tout genre de production. Mais avec la révolution industrielle, une quantité croissante de substances chimiques d'origines industrielles, domestiques et agricoles n'a cessé d'être utilisée et de contaminer les eaux douces, cette dernière est sérieusement menacée, et les systèmes naturels de purification de de notre planète sont considérablement surchargés [1].

Les colorants synthétiques organiques sont parmi les principaux agents polluants, tant sur la qualité de l'eau que sur la vie aquatique, ces polluants posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [2].

Dans ce contexte du développement durable, les recherches se concentrent sur l'exploration des techniques de traitement classiques, parfois largement utilisées, en revanche sont limitées face à la complexité et à la diversité des contaminants actuelle. Donc une nouvelle technique innovante a été découverte est la photocatalyse hétérogène, cette dernière émerge comme une solution innovante et prometteuse pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants [3]. L'utilisation des nanoparticules et des métaux de transition dans le système photocatalytique ouvre des nouvelles perspectives pour améliorer l'efficacité de cette technique. Ces matériaux offrent une surface élevée et une réactivité accrue, facilitant la dégradation des molécules complexes et contribuant à la transformation des polluants en composés moins nocifs [4].

Dans notre étude basée sur la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse en utilisant le semi-conducteur Zn dopé sur les métaux de transition tel que Ni, Fe et Cu et un métal noble (Ag) sous irradiation ultra-violet et solaire.

## Introduction générale

Ce manuscrit comporte 3 chapitres

- ❖ Le premier chapitre contient une vue générale des nanomatériaux et leurs applications.
- ❖ Le deuxième chapitre indique les sources de pollutions de l'eau et les différentes méthodes de traitement (traditionnelles et avancée).
- ❖ Le troisième chapitre est une partie expérimentale qui représente la photodegradation du colorant de bleu de méthylène en utilisant des photocatalyseurs bi-métalliques à base de Zn.

Ce travail se termine par une conclusion générale.

### Référence bibliographique

- [1] A. MOHAMED ALI. Étude d'un procédé d'oxydation avancée couplé plasma non thermique/carbone activé fonctionnalisé pour le traitement d'herbicides dans l'eau (Thèse de Doctorat), Université d'Orléans, 2024.
- [2] K. A. Bennani, M. Badia, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoub. Elimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, Volume (23), 375-388, 2010.
- [3] A. Zaabar. Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) (mémoire de Master), Université A. Mira de Bejaïa, 2013.
- [6] M. Rogister. Introduction, Bulletin de la société royale des sciences de liège. Volume (82), 109-120, 2013.
- [4] Kajal S. Jumde, Pooja R. Hatwar, Ravindra L. Bakal, Samiksha D. More, Atharv V. Korde. Nanoparticles: Classification, Types and applications. GSC Biological and Pharmaceutical Sciences, volume29(03), 190-197, 2024.



# **Chapitre 1**

## **Les nanoparticules**

## **I. Introduction**

La nanotechnologie est faite depuis des vingtaines d'années pour l'objectif des travaux et de recherches technologiques. En raison de leurs propriétés particulières à l'échelle nanométrique, elle a permis de prendre en compte aujourd'hui et à l'avenir des nouvelles fonctions pour fabriquer, observer, manipuler des nano-objets afin de comprendre leurs interactions avec l'environnement qui permet d'envisager le développement des applications dans tous les champs technologiques, de la nanoélectronique, aux nanomatériaux en passant par la nanomédecine ou encore les nanobiotechnologies [1].

Les nanomatériaux ont une grande variété d'applications dans de nombreux secteurs technologiques. La diffusion des nanoparticules, leur persistance dans l'atmosphère et leurs impacts sur le vivant sont totalement différents des particules de plus grande dimension et de même composition chimique[2].

Dans ce chapitre on va aborder les grandes familles des nanoparticules, ainsi que leurs propriétés et les méthodes de fabrication, finissons par les domaines d'applications des nanomatériaux.

## **II. Les nanomatériaux**

### **II. 1. Définition des nanomatériaux**

Les nanomatériaux sont constitués de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels. Les nanotubes de carbone, de par leurs propriétés mécanique, électronique, piézoélectrique...etc. Exceptionnelles font partie d'une catégorie d'objets qui possèdent un domaine d'applications est très vaste [3].

La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes, les nano plaques ont une dimension nanométrique alors que les nano-fibres sont des nano-objets présentant deux dimensions nanométriques, la troisième dimension étant plus longue de façon significative [4].

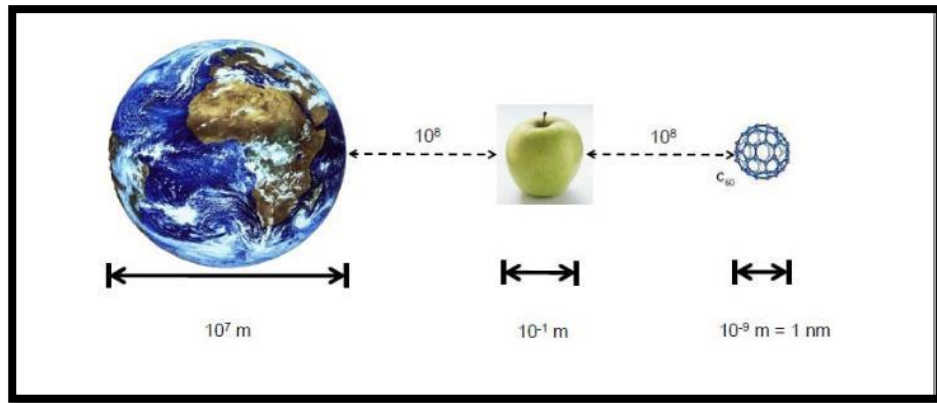


Figure I-1. Représentation de l'échelle nanométrique [4].

## II. 2. Les grandes familles de nanomatériaux

Les nano-objets peuvent être présents sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels.

Les nano-objets sont utilisés soit en tant que catalyseur ou pour transporter des médicaments ou bien pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique, soit afin d'élaborer des matériaux [5].

Ces derniers peuvent être regroupés selon 3 familles de produits :

- Les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés,
- Les matériaux nanostructurés en surface.
- Les matériaux nanostructurés en volume [5].

### II. 2. 1. les matériaux nano-chargés(nano-renforcés)

Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques (dans des produits cosmétiques, dans des vernis, peintures, béton, encre d'imprimerie ...etc). Leurs performances sont généralement liées à la qualité de leur dispersion dans le substrat, qui dépend de la fonctionnalisation de leur surface.

Ces nano-objets sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles :

- **Les fumées de silice** dans le béton, pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques.
- **L'alumine ultra fine** destinée au polissage des wafers et disques durs en microélectronique.
- **Le noir de carbone** utilisé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques.

- **Les pigments colorés** organiques et minéraux pour les peintures et vernis.
- **Les nanoparticules de dioxyde de titane** comme protection au rayonnement Ultraviolet dans les crèmes solaires.

Cette catégorie de nanomatériaux inclut également les nano-charges naturelles telles que l'argile, la cellulose, le mica ou encore le calcaire. [5].

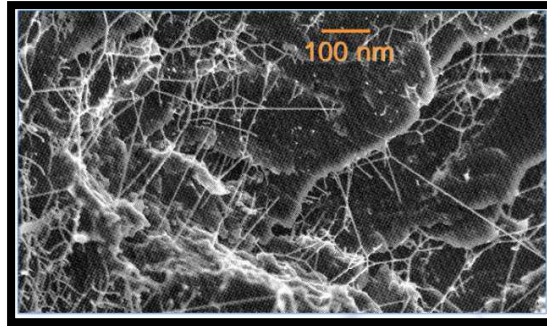


Figure I-2. Polymère renforcé par des nanotubes de carbone [5].

## II. 2. 2. Les matériaux nanostructurés en surface

La réalisation d'un revêtement à partir de nano-couches élémentaires ou de multi nanocouches permet de doter la surface de propriétés bien déterminées (résistance à l'érosion, résistance à l'oxydation, revêtements hydrophobes, résistance à l'abrasion...etc.) Ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes :

- D'aspect.
- De dureté.
- D'adhérence (tribologie).
- De résistance à la corrosion.
- De propriétés optiques et électroniques.

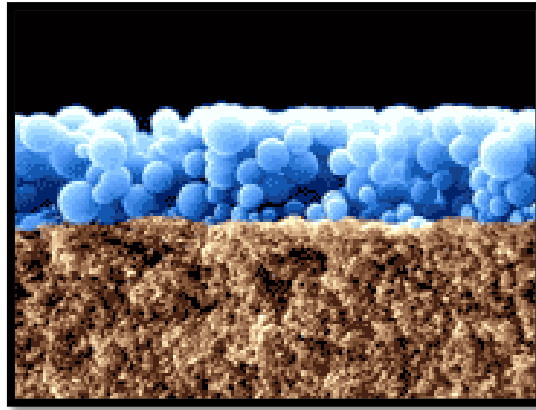
Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...etc.) Ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel). Ce dernier procédé d'élaboration se prête particulièrement bien à la fabrication de ce type de revêtements.

Actuellement, le développement de cette catégorie de nanomatériaux est en phase d'industrialisation.

De tels revêtements existent déjà, par exemple pour :

- Colorer des emballages en verre.
- Apporter une fonction autonettoyante.

- Renforcer la surface des polymères [3].



*Figure I-3. Couche formée de billes de silice, déposée sur un support en alumine [5].*

### **II. 2. 3. Les matériaux nano-structurés en volume**

Ce sont des matériaux qui bénéficient de : propriétés physiques particulières (céramique plus ductile par exemple), propriétés optiques ou diélectriques améliorées, et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques mésoporeuses par exemple) grâce à leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure).

Le raffinement de la microstructure, jusqu'à obtenir une nanostructure, peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les deux principaux verrous technologiques qui peuvent limiter aujourd'hui leur développement et leur usage sont la stabilité de la nano-structure à haute température et les procédés de fabrication.

Les matériaux de type biomimétiques (ailes de papillon, en ce qui concerne les propriétés optiques sélectives en fréquence, les coraux ou la nacre pour les propriétés mécaniques) et les matériaux obtenus par auto-assemblage moléculaire font également partie de cette catégorie [3].

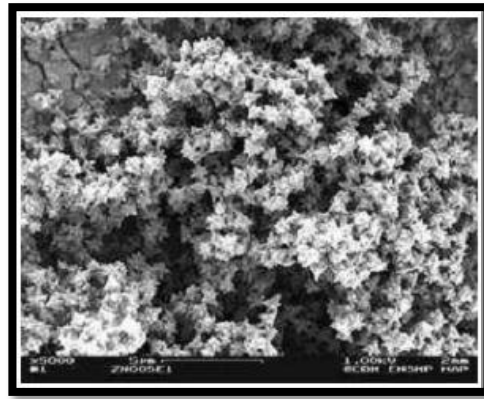


Figure I-4. NanoParticules d'oxyde de zinc en forme d'étoiles et de pompons pour l'industrie cosmétique [5].

### II. 3. Propriétés des nanomatériaux

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés (chimiques, mécaniques, optiques...etc.) différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique à cause de leurs tailles. La diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir des matériaux présentant des propriétés nouvelles [5].

Tableau II-1. Les propriétés des nanomatériaux [5].

Propriétés mécanique	- Augmentation d'élasticité. - Accroissement de ductilité.
Propriétés thermique	- Diminution de la température de fusion. - Stabilité thermique.
Propriétés optique	- Absorption photonique si l'énergie des photons est supérieure à l'énergie du band gap (interdite) du matériau.
Propriétés catalytique	- Surface spécifique élevée. - activité des sites catalytique.
Propriétés électrique	- Une bonne conductivité électrique.
Propriétés de barrière	- Une isolation des divers systèmes. - Une imperméabilité aux fluides.

### II. 4. La fabrication des nanostructures

Les nanaoparticules peuvent être synthétisées selon différentes méthodes, il existe deux méthodes classiques ascendante (bottom up) et la méthode descendante (bottom down

a) **La méthode ascendante (Bottom up)** : Les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Cette méthode permet l'assemblage d'atomes de façon précise, permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives.

Cette approche apparait riche en termes de types de matière et de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules, des phases) [5].

b) **La méthode descendante (ou top down)** : Cette méthode est réalisée à partir de la découpe d'un matériau pour réduire le plus possible les dimensions du composant que l'on veut fabriquer. Cette technique permet notamment de fabriquer plusieurs milliers ou millions d'objets en parallèle. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

Cette approche permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibres) [5].

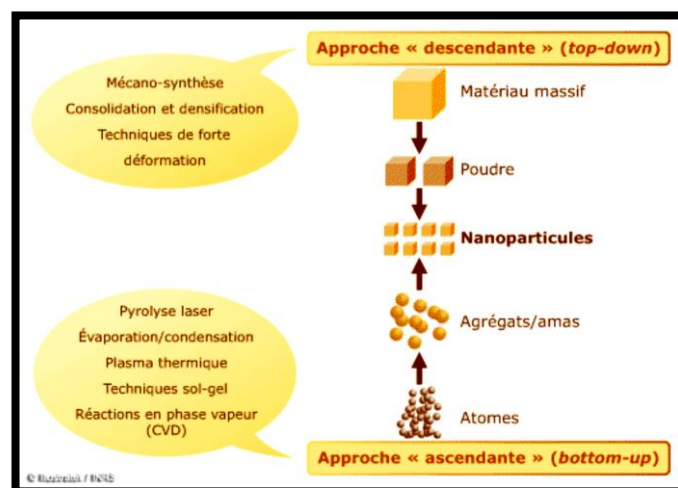


Figure II-5. Approche ascendante et approche descendante [5].

Dans les dernières années, des nouvelles techniques sont apparues, les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objet sont classés 3 grandes catégories.

- Elaboration par voie physique.
- Elaboration par voie chimique.
- Elaboration par méthode mécanique.

### 1) **Elaboration par voie physique :**

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor, Deposition) [3].

### 2) **Elaboration par voie chimique :**

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

- **les réactions en phase vapeur:** Réaction dans un réacteur CVD, dans lequel les molécules précurseurs sont adsorbés à la surface d'un substrat sous une température adaptée, ensuite ils se décomposent thermiquement pour former un film solide.
- **Les réactions en milieu liquide :** Réaction effectuée à partir d'une solution aqueuse, La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :
  - *La co-précipitation chimique :* La plus utilisée pour les productions industrielles.
  - *L'hydrolyse :* permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée.
- **Les techniques sol-gel :** un procédé qui permet de synthétiser des matériaux à partir des solutions d'oxydes, notamment des solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Les matériaux obtenus par sol-gel peuvent être appliqués dans des différents domaines [3].

### 3) **Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont :**

- La mécano-synthèse : technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice.
- Les opérations de compactage et de frittage.

- Les techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) développées pour l'obtention de nano-cristaux et nanostructures [3].

### III. Domaines d'applications des nanostructures

Les nanotechnologies font l'objet d'innombrables applications dans divers secteurs en raison de leur importance cruciale pour la vie humaine et industrielle, des milliers de produits sur le marché contiennent déjà des nanoparticules, des nanofibres ou d'autres structures nanométriques.

Le schéma ci-dessous présente une variété d'utilisation de ces matériaux [6].

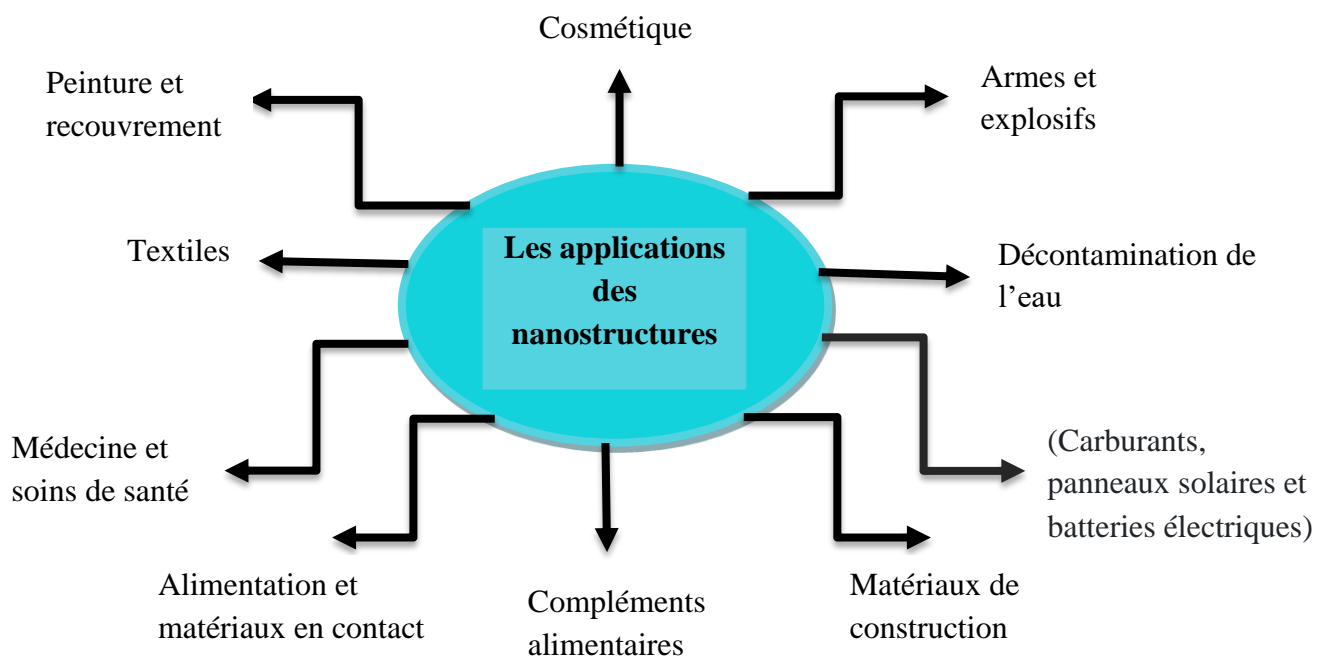


Figure III-6. Schéma des applications des nanostructures

## **IV. Avantages et inconvénients de la nanotechnologie**

### **IV. 1. Les avantages**

- Modifier les caractéristiques de surface et la taille des particules des nanoparticules pour cibler les médicaments et faciliter la distribution des médicaments dans de petites zones à l'intérieur du corps.
- Le transport des médicaments à travers les barrières cellulaires devient plus facile.
- Développement de dispositifs plus petits et performants pour produire, stocker et utiliser l'énergie (batteries, piles à combustible, cellules solaires).
- Utilisation de matériaux innovants (nanotubes, aérogels, nanoparticules) plus résistants, durables et légers [7].

### **IV. 2. Les inconvénients**

- Cela entraîne des coûts de production plus élevés, ce qui peut faire grimper le prix de la formulation.
- Pendant la procédure de préparation, le système solvant peut créer une toxicité.
- Biologiquement nocif : En raison de leur transparence au derme cellulaire, les nanoparticules se sont révélées toxiques, cancérigènes et irritantes [7].

## **V. Les métaux de transition**

### **V. 1. Généralités**

Les métaux de transition possèdent une grande importance dans le domaine technologique, ils sont utilisés dans plusieurs secteurs tels que : les alliages, les conducteurs, la fabrication des catalyseurs...etc. Ils sont appelés des métaux de transition puisqu'ils assurent la transition entre les éléments de nature métallique et non-métallique (métalloïde). Dans le tableau de Mendeleïev, les métaux de transition occupent 90 % de la classification périodique, ils se situent dans le bloc « d » entre les deux classes d'éléments du bloc « p » et « s » comme il est mentionné ci-dessous [8].

○ Métaux alcalins      ○ Métaux alcalino-terreux      ○ Métaux de transition      ○ Métaux post-transition

Figure IV-5. Tableau périodique

Les métaux de transition se caractérisent par :

- Leur rigidité par rapport aux métaux des groupes 1 et 2.
- Ils sont des bons conducteurs thermique et électrique (le meilleur est l'argent).
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

Il existe deux familles de métaux de transition :

1. **Métaux nobles** : Où l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et chers (ex : or, argent, platine ...).
2. **Les métaux non-nobles** : leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles [8].

## V. 2. Le fer

### V. 2. 1. Définition

Le fer est un élément de transition chimique d'un symbole Fe, et de nombre atomique 26, et d'une masse molaire de 55. Constituant 4,7 % en masse de la croûte terrestre, On ne le trouve pas directement à l'état métallique sur la surface terrestre. Le fer est généralement allié au carbone et avec d'autres éléments pour former les aciers, où la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier de plus en plus les propriétés du matériau. Le fer aussi fait partie de notre organisme, il se considère comme un élément très important dans le sang, car il est le composant essentiel de l'hémoglobine [9].

### V. 2. 2. Caractéristiques de fer

- Le fer est un métal très ductile et malléable.
- Il est très sensible à la corrosion.
- Il possède une grande conductivité à la chaleur et l'électricité.

### V. 2. 3. Utilisation de fer

- Le fer est utilisé autant que des alliages.
- Il a un rôle essentiel dans le corps des humains et des animaux car il assure le transport de l'oxygène dans le sang.
- il est notamment utilisé comme catalyseur mais il n'est pas très efficace dans ce dernier [9].

## V. 3. Le nickel

### V. 3. 1. Définition

Le nickel est un matériau très polyvalent, capable de supporter un large éventail de conditions difficiles : environnements corrosifs, températures élevées, contraintes élevées et combinaisons de ces facteurs. Il n'est symbolisé par Ni, son nombre atomique est 28, il a une couleur blanc argenté avec une légère teinte dorée.

### V. 3. 2. Caractéristiques du nickel

- Une haute densité, qui leur offre une faible résistivité électrique.
- Une conductivité thermique élevée et des propriétés magnétiques prisées.
- Une excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux chimiques, particulièrement certains alcalins puissants froid dans un éventail de résistances [10].

### V. 3. 3. Utilisation du nickel

- **Alliage** : Il est utilisé dans la fabrication des alliages inoxydables comme les aciers, les superalliages pour l'aéronautique, et la fabrication des turbines à gaz.
- **Batteries** : Il est utilisé dans la production des batteries rechargeables.
- **Catalyseurs** : dans certaines réactions chimiques spécifiques [10].

## V. 4. Le cuivre

#### **V. 4. 1. Définition**

Le cuivre est un métal de transition. Sa formule Cu, et son nombre atomique est 29. C'est un oligo-élément, indispensable dans la vie, il peut être toxique en grande quantité. Les sources de cuivre sont à la fois naturelles et anthropiques. La majorité du cuivre non recyclé provient des minerais [11].

#### **V. 4. 2. Caractéristiques**

- Une bonne conductivité thermique, électrique et une résistance à la corrosion.
- Faible dureté : il est relativement tendre.

#### **V. 4. 3. Utilisation**

- Le cuivre est utilisé dans de nombreux secteurs économiques tels que : l'électricité et l'électronique, la construction, les transports, les équipements industriels, l'agriculture, la chimie, le textile...
- Le cuivre a la propriété de transférer la chaleur, à cause de cette caractéristique, il est utilisé dans les équipements tels que les échangeurs thermiques, les cuves et les équipements sous pression [11].

### **VI. Conclusion**

La nanotechnologie et grâce à son rôle crucial dans le domaine médicale, électronique, alimentaire et plus particulièrement le domaine industriel, a réalisé un grand progrès dans la vie de l'être humain. C'est l'une des technologies qui se développent plus vite sur le plan de la recherche scientifique.

Dans ce chapitre, nous avons exploré une vue globale sur les nanomatériaux et leurs applications.

## Références bibliographique

- [1] Y. Coffinier. Fabrication et fonctionnalisation de nanostructures pour des applications santé et environnementales (Habilitation à diriger des recherches), Université de Lille 1, 2017.
- [2] Florin Prosie, François-Xavier Lesage, Frédéric Des champs. Nano particules : structures, utilisations, et effets sur la santé. La presse médicale, volume (37),1431-1437, 2008.
- [3] D. Carlac'h, Y. Hemery. Etude prospective sur les nanomatériaux, Thèse de doctorat, 2004
- [4] N. Zerniz. Etude des propriétés physico-chimiques des poudres nanostructures à base de fer obtenues par broyage à haute énergie (Thèse de Doctorat), Université Badji Mokhtar d'Annaba, 2016.
- [5] A. Zaabar. Dépôt de couches mince de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) (mémoire de Master), Université A. Mira de Bejaïa, 2013.
- [6] M. Rogister. Introduction, Bulletin de la société royale des sciences de liège. Volume (82), 109-120, 2013.
- [7] Kajal S. Jumde, Pooja R. Hatwar, Ravindra L. Bakal, Samiksha D. More, Atharv V. Korde. Nanoparticles: Classification, Types and applications. GSC Biological and Pharmaceutical Sciences, volume29(03), 190-197, 2024.
- [8] A. Saidi. L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition (Mémoire de Magister), Université Abou Belkaid de Telemcen, 2010.
- [9] R.L. Clendenen et H.G. Drickamer. The effect of pressure on the volume and lattice parameters of ruthenium and iron. Journal of Physics and Chemistry of Solids, volume (25), 865-868, 1964.
- [10] Knight Group, PrecisionMetal EU, Alliages De Nickel. Volume (1), 2017.
- [11] H. Hazaimia. N. Chouadria. Synthèse et caractérisation des complexes des métaux de transition Ni (II), Cu (II) et Zn (II) avec un ligand hétérocyclique : Furocoumarine (Mémoire de Master), Université 8 Mai de Guelma, 2023.

# **Chapitre 2**

## **Les polluants des eaux**

## I. Introduction

L'industrie des colorants est comme toute industrie mène à la pollution de l'environnement par ses rejets et provoque des problèmes de santé pour l'être humain ainsi que les espèces aquatiques [1].

Dans ce chapitre on va aborder les divers polluants qui contaminent les eaux, en explorant leurs sources, leurs impacts et les mesures essentiels pour atténuer leur présence. Les polluants les plus précisément étudiés sont les colorants qui posent de sérieux risques à la qualité de nos ressources hydriques.

Enfin, nous porterons une attention particulière à des polluants spécifiques tels que le bleu de méthylène, afin de mieux comprendre leurs effets nocifs sur l'environnement.

## II. Sources de la pollution de l'eau

Plusieurs sources de pollution de l'eau qui existent, leur classification c'est par rapport à l'origine de pollution.

- **Source naturelle** : l'accumulation de certains polluants naturels comme les éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures qui en résultant de processus géologiques.
- **Source atmosphérique** : les gaz ou les solides en suspension rejetés dans l'atmosphère par les véhicules, les usines ou les centrales thermiques peuvent être un facteur principal dans la production des eaux pluviales polluées.
- **Source urbaine et domestique** : Les déchets liquides et même solides qui ont jeté aléatoirement et de façon sauvage (les eaux de lavages, les huiles de vidange, eaux de vannes (WC), les déversements hospitaliers...etc.) Ces déchets contiennent des matières organiques biodégradables, qui en présence des eaux météoriques, subissent un lessivage vers les eaux superficielles, où elles s'infiltreront vers les nappes phréatiques. Ces eaux usées sont ensuite évacuées directement vers les oueds et les fleuves sans aucun contrôle.
- **Source industriel** : Les effluents déversés sans traitement entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.
- **Source agricole** : Les engrais et des pesticides qui enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés et constituent aussi une source de pollution bactériologique [2].

### III. Principaux polluants d'eau

#### III. 1. Pollution par les activités agricoles

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux. Ainsi que l'utilisation des engrais en agriculture qui ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, en plus l'utilisation des pesticides pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes, mais le lessivage de ces produits entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques [3].

#### III. 2. Pollution par les activités industrielles

Toute activité industrielle doit être considérée, en l'état actuel, comme source de pollution à cause de ses résidus de fabrication. Il est reconnu depuis longtemps (en France, décret impérial du 15 octobre 1810) que la plupart des établissements industriels produisent des nuisances réelles pour l'environnement. Les résidus de fabrication peuvent être gazeux, liquides ou solides [4].

- **Gazeux** : Ils sont envoyés dans l'atmosphère, mais ils reviennent au sol avec les précipitations, donc ils sont retrouvés dans les Eaux superficielles pour le moins.
- **Liquides** : Ils sont évacués soit par des réseaux d'égout, soit par des rejets directs dans les cours d'Eau ou bien (procédé qui est parfois autorisé, mais qui, plus souvent, est utilisé subrepticement) dans le sous-sol.
- **Solides** : Ils peuvent être déposées dans des décharges et exposés aux intempéries, alors les parties solubles ou solubilisées, à la suite des réactions au sein de la masse, sont dissoutes et entraînées par les Eaux météoriques, en particulier vers les Eaux souterraines. Dans l'ensemble, ces résidus font donc peser une menace sur l'homme et les animaux qu'ils peuvent atteindre par la chaîne alimentaire [4].

## **IV. Les colorants**

### **IV. 1. Généralités**

Depuis l'aube des temps, l'être humain a utilisé les colorants pour les vêtements, les produits cosmétiques et les détergents, la nourriture et même la pharmaceutique. Il a fait extraire les matières colorantes à partir des animaux comme le carmin extrait de la cochenille, et des végétaux comme l'indigo. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes tribus de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ensuite, ils les ont remplacé par les colorants synthétiques qui sont mieux adaptés aux usages spécifiques [5].

De nos jours, les colorants jouent un rôle très important dans l'industrie, ils sont utilisés dans nombreux domaines tels que la papeterie, les textiles, les cosmétiques et l'industrie alimentaire, de fait ils ont un effet polluant pour l'environnement surtout quand ils sont jetés dans le système aquatique, de là découle des dommages à l'environnement en raison de leurs toxicités, ce qui indique leurs traitement. Mais la complexité de ces polluants (les colorants) est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués [6].

### **IV. 2. Définition des colorants**

Les colorants sont des composés organiques qui possèdent la possibilité d'absorber les radiations lumineuses et de réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires. Des groupes d'atomes qui s'appellent chromophores sont introduisent dans les molécules des colorants. Ces dernières sont transformées en chromogènes. Ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes. La multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que leur association selon la nature des fibres à teindre [7].

Tableau II-1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes [1].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### IV. 3. Les types des colorants

On distingue principalement deux grandes familles des colorants, les colorants naturels et les colorants synthétiques.

#### IV. 3. 1. Les colorants naturels

La plupart des colorants utilisés aujourd'hui sont de nature végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, par exemple la couleur jaune vient d'une plante qui s'appelle la gaude, le rouge extrait du henné, le bleu à partir de l'indigo. Il existe également des colorants de nature animale obtenus à partir d'insectes comme le kermès et la cochenille ou de mollusques tels que la pourpre. De plus, certains colorants naturels sont issus de micro-organismes [8].



Figure IV-1. Source de colorants naturels : plantes et mollusques

### IV. 3. 2. Les colorants textiles

Les colorant modernes entrant dans 60% à 70% l'industrie textile, qui possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 40% de la quantité de colorant utilisés dans la teinture est rejetée dans les eaux usées, par conséquent les effluents liquides de ces industries deviennent chargés de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup l'environnement en raison de leur faible biodégradabilité et la difficulté des micro-organismes à les assimiler. Les colorants les plus présents dans le textile sont des colorants azoïques contenant une ou plusieurs fonctions azo (-N=N-). Si ces derniers possèdent de bonne propriétés de fixation sur les fibres textiles, ils peuvent néanmoins s'avérer toxique, être mutagènes et cancérogènes [7, 9].

### IV. 4. Classification

#### IV. 4. 1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupement chromophore [8].

- **Les colorants azoïques** : Sont des composés organiques caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application surtout dans l'industrie textile. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [6 ,8].

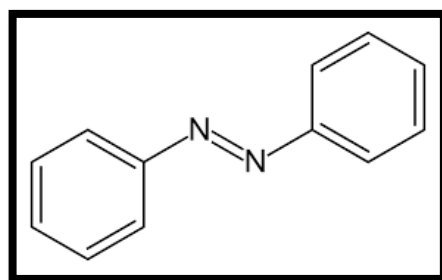


Figure IV-2. Structure chimique de colorant azoïque

- **Les colorants anthraquinoniques** : sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le

chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [8].

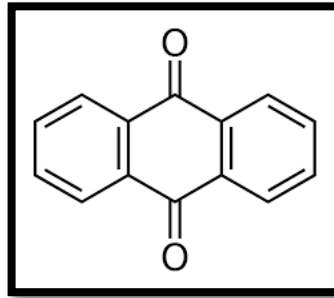


Figure IV-3. Structure chimique de colorant anthraquinonique

- **Les colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ces colorants sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [6, 10].

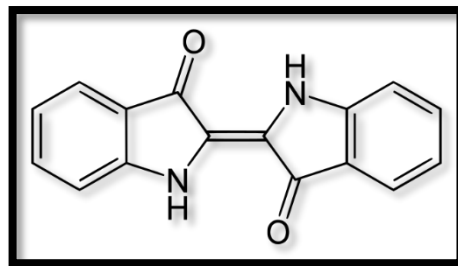


Figure IV-4. Structure chimique de colorant indigoïde

- **Les colorants xanthène** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [10].

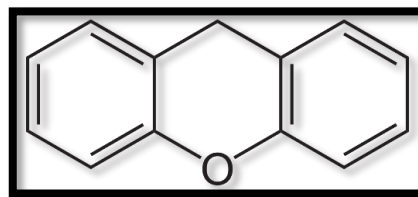


Figure IV-5. Structure chimique de colorant xanthène

- **Les phtalocyanines** : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [10].

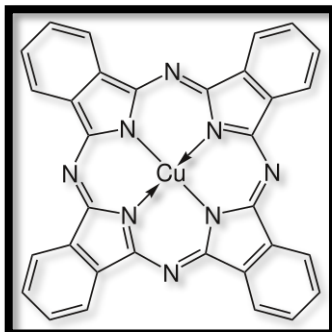


Figure IV-6. Structure chimique de phtalocyanine

- **Les colorants nitrés et nitrosés** : Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10].

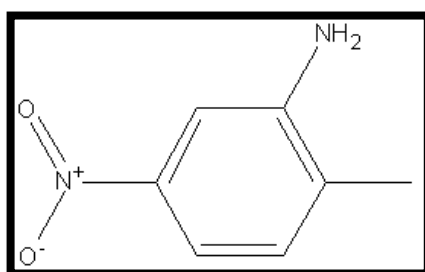


Figure IV-7. Structure chimique des colorants nitrés et nitrosé

#### IV. 4. 2. Classification tinctoriale

Cette classification se base sur les domaines d'application, ainsi que sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité les diverses fibres et sur la nature de fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, van der waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [10].

- **Colorants acides (anioniques) :** Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [10].
- **Colorants basiques (cationiques) :** sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [10].
- **Colorants à mordants :** Qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [10].
- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [10].

## V. Polluants étudiés

### V. 1. Le bleu de méthylène

Le chlorure de méthylthioninium est une autre dénomination de bleu de méthylène (BM) est une molécule synthétique et un colorant qui appartient à la famille basique (cationique), il possède plusieurs dérivés, et il est utilisé dans plusieurs domaines tels que : la médecine, la biologie et la microbiologie, l'industrie pour les teintures, et la production des plastiques, et enfin la chimie.

Il est présenté sous la forme d'une poudre cristalline ou solution de couleur bleu intense, parfois noire verdâtre, il n'a pas une odeur particulière, volatile, électrostatique, sensible à la lumière et

stable à l'aire libre.

Le bleu de méthylène est toxique pour l'être humain, il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt [11-12].



Figure V-8. Bleu de méthylène

Tableau V-1 : les propriétés de bleu de méthylène [12].

Formule	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Structure	
Famille	Colorant basique
Masse molaire (g/mol)	319.871
Solubilité dans l'eau	Elevé 50 g/l dans l'eau 10 g/l dans l'éthanol
Ph	5,9
PKa	3,8
Utilisation	la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.
Tension de vapeur	Faible

## V. 2. La toxicité du Bleu de méthylène

L'utilisation de bleu de méthylène comme médicament n'est pas dangereuse si seulement si la dose utilisée ne dépasse pas les 7mg/kg. Malgré ça, il peut parfois causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée, l'exposition aiguë à ce produit peut aussi causer :

- Détresse respiratoire.
- Des troubles abdominaux.
- Des maladies gastro-intestinales.
- Des troubles psychologiques.
- Des nausées, des vomissements [12].

La présence de MB dans les plans d'eau, même à une très faible concentration, donne des sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé qui réduit la transmission de la lumière solaire, il diminue la solubilité de l'oxygène, affecte l'activité photosynthétique de la vie aquatique et diminue la diversité et l'esthétique de la communauté biologique.

Le traitement des eaux usées contenant du colorant MB avant leur rejet dans l'environnement revêt une importance capitale en raison de ses effets néfastes sur la qualité et la perception de l'eau. Diverses méthodes sont utilisées pour éliminer le MB et d'autres colorants textiles des eaux usées industrielles [13].

## V. 3. Dégradation de bleu de méthylène

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incorporent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane et l'adsorption. Cependant, ces procédés classiques habituels sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés. Dans ce cadre préoccupant, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les « Procédés d'Oxydation Avancée » (POA) apportent une solution efficace [11].

### **V. 3. 1. Les procédés classiques**

La méthode utilisée pour le traitement des eaux dépend à la qualité des eaux souhaitée après le traitement que ce soit la production de l'eau potable ou rejet dans l'environnement. Les procédés conventionnels classiques reposent sur techniques principales visant à éliminer les micro-organismes et les substances indésirables : les procédés physico-chimiques, les procédés biologiques.

#### **V. 3. 1. 1. Procédés membranaires**

Les procédés membranaires englobent plusieurs techniques de traitement de l'eau, on distingue : la microfiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, chacun il se caractérise par une méthode de fonctionnement différente.

Les techniques séparatives à membranes sont des procédés physiques de séparation qui utilisent les propriétés de tamisage moléculaire d'une membrane poreuse balayée par le liquide contenant les constituants à séparer. Lors d'une filtration classique, la suspension à traiter est amenée perpendiculairement au média filtrant. Une accumulation de matières se produit formant une couche qui diminue la porosité et, par la même, le débit de filtration. Dans le cas des techniques à membrane, l'écoulement du fluide à filtrer est continu et frontal lorsque la qualité de l'eau le permet, sinon, tangentiel. L'objectif de l'écoulement tangentiel est d'éviter l'accumulation continue sur la membrane des espèces (particules, molécules, ions) retenues par cette dernière. Le rapport entre le débit de circulation de la solution à filtrer et le débit de perméat peut être d'un à plusieurs facteurs 100 dans le cas d'un tube d'ultrafiltration standard [14].

#### **V. 2. 1. 2. Procédés biologiques**

Ces procédés sont pour but d'éliminer les polluants (les microorganismes) des eaux résiduaires à l'aide d'activité de certaine bactérie qui font la dégradation des polluants organiques en composés moins toxiques et moins nocifs ou bien de les minéraliser lorsque les molécules présentent un minimum de biodégradabilité. Cependant le mécanisme de ces procédés biologiques se diffère par rapport à la présence d'oxygène (aérobie) ou à l'absence d'oxygène (anaérobie). Le procédé le plus courant utilise les boues activées mais il limité par le cout élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis les effluents les plus concentrés ou contenant des particules bio-résistantes [12].

### **V. 2. 1. 3. L'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface où il y a une fixation des molécules (adsorbant) d'un fluide sur une surface d'un support (adsorbat). Quand l'adsorption est physique, les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus connu de nature électrostatique, elle est faiblement réversible, en revanche l'adsorption chimique est un phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant. Les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux polluées sont le charbon actif, les oxydes de métal, les zéolithes, biomasse, et le chitosane [15].

### **V. 2. 2. Les procédés d'oxydation avancés (POA)**

L'émergence des procédés d'oxydation avancée vise à concevoir des méthodes de traitement plus appropriées pour les composés organiques récalcitrants ou nuisibles. Les POA sont des techniques susceptibles de fonctionner à température et pression ambiantes, reposant sur la génération d'espèces oxydantes fortement réactives (Tableau I-8), en particulier les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\circ$ ). L'utilisation des POA pour le traitement des eaux contaminées par des composés organiques est une manière de tirer profit de la non sélectivité et de grande réactivité des radicaux  $\text{HO}^\circ$ . On utilise aussi des radicaux libres  $\text{HO}_2^\circ$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\circ-}$ , cependant, leur capacité d'oxydation est nettement inférieure à celle des radicaux hydroxyles.

Il existe de plusieurs POA pour traiter les composés organiques réfractaires. Les principaux POA sont ceux basés sur l'ozonation, la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la photocatalyse par  $\text{TiO}_2$ , l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton), la sonochimie, les réactions des photons, et les procédés plasmas non thermiques [16].

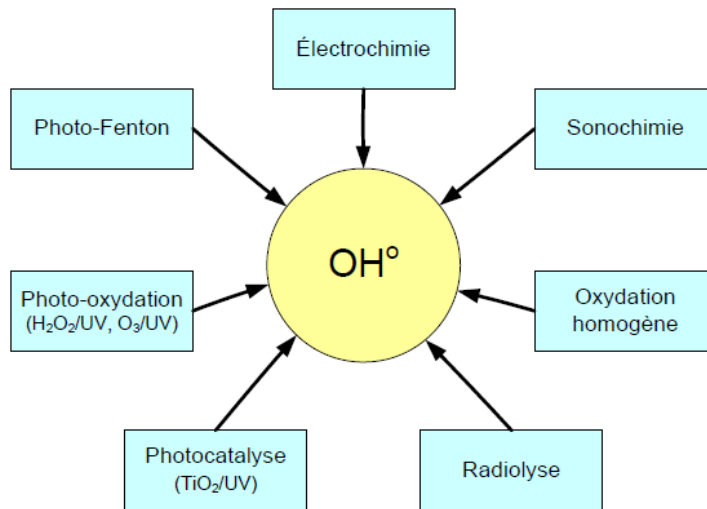


Figure V-9. Différents méthodes d'oxydation avancées [12].

Ces technologies sont basées sur la production d'entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), qui représentent des espèces oxydantes les plus puissantes que nous pouvons exploiter dans le traitement des eaux et les rejets industriels, mais elles doivent être convenables aux critères suivantes :

- Cout d'exploitation.
- Non toxique.
- Non corrosif pour les équipements.
- Conformité réglementaire.
- Ne pas conduire à une pollution secondaire [12].

## VI. La photocatalyse

### VI. 1. Le principe de la photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation avancées a été mise en œuvre pour traiter une variété de polluants organiques toxiques pour l'homme et l'environnement. Elle se base sur l'absorption des rayonnement lumineux principalement l'ultra-violet qui provoque sur le photocatalyseur constitué d'un semi-conducteur comme le:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ... une excitation des électrons périphériques qui passent de la bande de valence (BV) à la bande de conductance (BC) en créant des paires électrons-trous, capables de former

des radicaux et d'initier des réactions d'oxydo-réduction par réaction avec l'oxygène de l'air et ou l'humidité atmosphérique. Le photocatalyseur le plus utilisé industriellement est le TiO<sub>2</sub> mais depuis quelques années ils ont aussi découvert d'autres substances émergent comme le ZnO.

Le processus photocatalytique peut être divisé en cinq étapes indépendantes :

1. Migration diffusionnelle des polluants d'une phase fluide (air ou eau) vers la surface du photocatalyseur, y compris dans la porosité du photocatalyseur.
2. Adsorption des polluants à la surface du catalyseur.
3. Réaction chimique en phase adsorbée.
4. Désorption des produits.
5. Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide [17].

## VI. 2. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse dite hétérogène par ce que le catalyseur est solide tandis que le milieu fluide où la réaction se déroule peut-être soit gazeux, soit liquide, voire aqueux.

Quand un catalyseur semi-conducteur est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite ou « band gap » ( $E_c - E_v$ ), il y a ainsi absorption de ces photons et création de paires électron ( $e^-$ ) - trou ( $h^+$ ) avec le transfert d'un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence à celle de conduction et la création d'une lacune électronique ( $h^+$ ) au niveau de la bande de valence et un système d'oxydoréduction a été créé. Ex :

- L'électron ( $e^-$ ) peut réduire une substance (ex :  $O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$ )

- Le trou ( $h^+$ ) peut oxyder une autre substance (ex :  $H_2O \rightarrow \cdot OH$ )

Ces réactions produisent souvent des radicaux très réactifs (comme  $OH\cdot$ ) capables de détruire les polluants ou de décomposer des molécules organiques [17, 18].

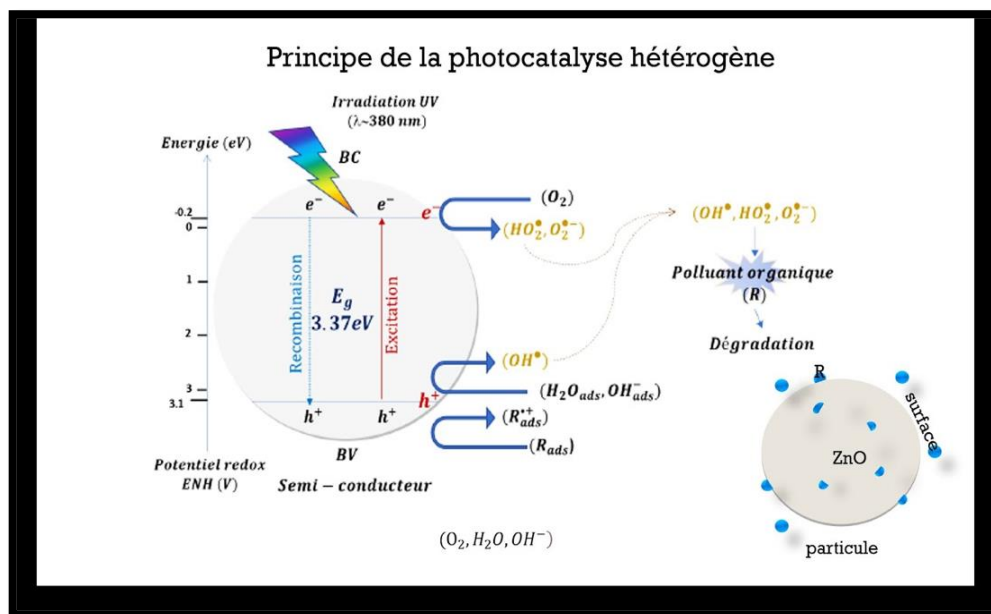


Figure VI-10. Principe de la photocatalyse[17].

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait rappeler de la pollution d'eau provoquée par les colorants, et leurs menaces non seulement pour la biodiversité aquatique mais aussi la santé humaine, en outre, il est important de considérer les conséquences de ce problème en appliquant des méthodes et de procédés de dépollution, classique ou avancé.

Parmi les techniques de dégradation de colorant est la photocatalyse qui a pris une place important dans les dernière années grâce à sa capacité de décomposer les polluants organiques à des échelles moléculaires.

### Références bibliographique

- [1] K. Moussaoui. Préparation, caractérisation et étude de l'activité photocatalytique de nanocomposites à base d'hétérojonction de CdS/CuS (Mémoire de Magister), Université Saad Dahlab de Blida, 2013.
- [2] B. Benkaddour. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie) (Thèse de Doctorat), Université de Perpignan via Domitia, et Université de Mostaganem, 2018.
- [3] K. Salhi. Etude de la dégradation des milieux aquatiques par différents types de rejets (Mémoire de Master) Université des Frères Mentouri de Constantine, 2015.
- [4] M. Chartier. Les types de pollution de l'eau, Volume 82, 183-193, 1974.
- [5] S. Aliouche. Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux (Mémoire de Magister), Université Mentouri Constantine, 2007.
- [6] S, Hamidi, W. Elimination de trois colorants textiles par un adsorbant naturel (Mémoire de Master), Université Abdelhamid Ben Badis de Mostaganem, (2019).
- [7] L. Djouadi. Activité photocatalytique de nanocomposites à base de  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (Mémoire de Magister), Université Saad Dahlab de Blida, 2010.
- [8] R. Hourri, M. Kebaili, S. Mogdad. Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants (Mémoire de Master), Université Kasdi-Merah d'Ouargla, 2020.
- [9] L. Djouadi. Préparation des nanocomposites à base de  $\text{TiO}_2$  montmorillonite dopés par bismuth et soufre : Etude de leur activité photocatalytique (Thèse de Doctorat), Université de Blida, 2019.
- [10] F. Harrlekas. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile (Thèse de Doctorat), Université Cadi Ayyad de Marrakech, 2008.
- [11] K. A. Bennani, M. Badia, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoub. Elimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, Volume (23), 375-

388, 2010.

[12] L. G. KizotAmboukou. Etude de la décoloration du bleu de méthylène en milieu aqueux (Mémoire de Master), Université Badji Mokhtar d'Annaba, 2018.

[13] IdreesKhan, KhalidSaeed, Ivar Zekker, Baoliang Zhang, Abdulmajeed H. Hendi, Ashfaq Ahmad, Shujaat Ahmad, Noor Zada, Hanif Ahmad, Luqman Ali Shah, Tariq Shah, Ibrahim Khan. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, Volume (2), 242, 2022.

[14] J-M. Berland et C. Juery. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, N°14, 2002.

[15] S. Marsteau. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Ed 2463, 2005.

[16] A. Mohammed Ali. Etude d'un procédé d'oxydation avancée couplé plasma non thermique/carbone activé fonctionnalisé pour le traitement d'herbicides dans l'eau (Thèse de Doctorat), Université d'Orléans, 2024.

[18] Surface cleaning technologies, LA PHOTOCATALYSE. Route de l'ancienne papetrie 106-1723.

[19] S. Lacombe et T-H Tran-Thi, C. Guillard, J-M. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M-T. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A-G. R et D. Robert, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, Volume (308-309), 97-93, 2007.

# **Chapitre 3**

## **La partie expérimentale**

## I. Introduction

Cette partie vise à élaborer des photocatalyseurs à base de zinc (Zn) performants pour la photodégradation du polluant bleu de méthylène (BM), sous l'effet d'une irradiation ultraviolet et solaire. La surface des photocatalyseurs a été modifiée par incorporation de fer (Fe), de cuivre (Cu), de nickel (Ni), et de l'argent (Ag) via la méthode d'imprégnation. Une analyse détaillée portera sur la préparation des photocatalyseurs, les équipements utilisés, ainsi que les méthodes analytiques spécifiques à la dégradation du bleu de méthylène (BM). Les résultats expérimentaux seront présentés et interprétés.

## II. Partie Expérimental

### II. 1. Matériaux

- Chlorure de zinc ( $\text{Zn Cl}_2$ ).
- Fer (III) Nitrate Nonahydrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- Cuivre (II) nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).
- Nickel nitrate hexahydrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- Argent nitrate ( $\text{Ag NO}_3$ ).
- Bleu de méthylène.
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ).
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### II. 2. Synthèse

#### II. 2. 1. Préparation de M-Zn (M=Cu, Fe, Ni, Ag) avec la méthode d'imprégnation

Un mélange constitué de 100 ml d'eau distillée pour 10g de Zn avec 1.1 g de métal de transition (M= Cu, Fe, Ni) ou 0.4 g de métal noble (Ag) dissous dans 14 ml d'eau distillée. Le protocole expérimental mis en œuvre repose sur les étapes suivantes :

##### A. Agitation du mélange

Le mélange contenant le M-Zn avec (M= Cu, Fe et Ni), est chauffé jusqu'à 60°C sous agitation continue pendant un certain temps, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, favorisant ainsi les interactions entre les particules de Zn et les métaux de transition, ainsi que le métal noble (Ag).

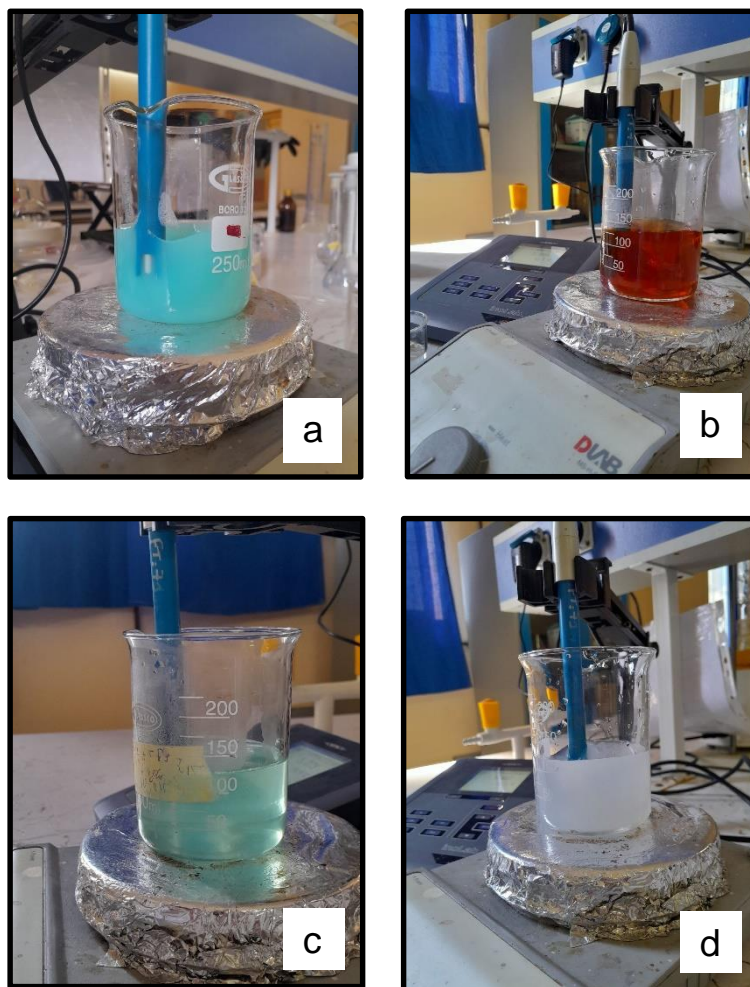


Figure II-1 : Préparation des solutions M-Zn avec a : Cu-Zn, b : Fe-Zn, c : Ni-Zn, d : Ag-Zn

### **B. Addition de NaOH**

Après le chauffage du mélange qui contient le M-Zn avec (M= Cu, Fe, Ni, Ag), on ajoute l'hydroxyde de sodium (NaOH, 2M) goutte à goutte jusqu'à le pH=10. Au cours de cette étape, la formation progressive d'un précipité est observée. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation constante pendant une heure afin de favoriser la maturation du précipité.

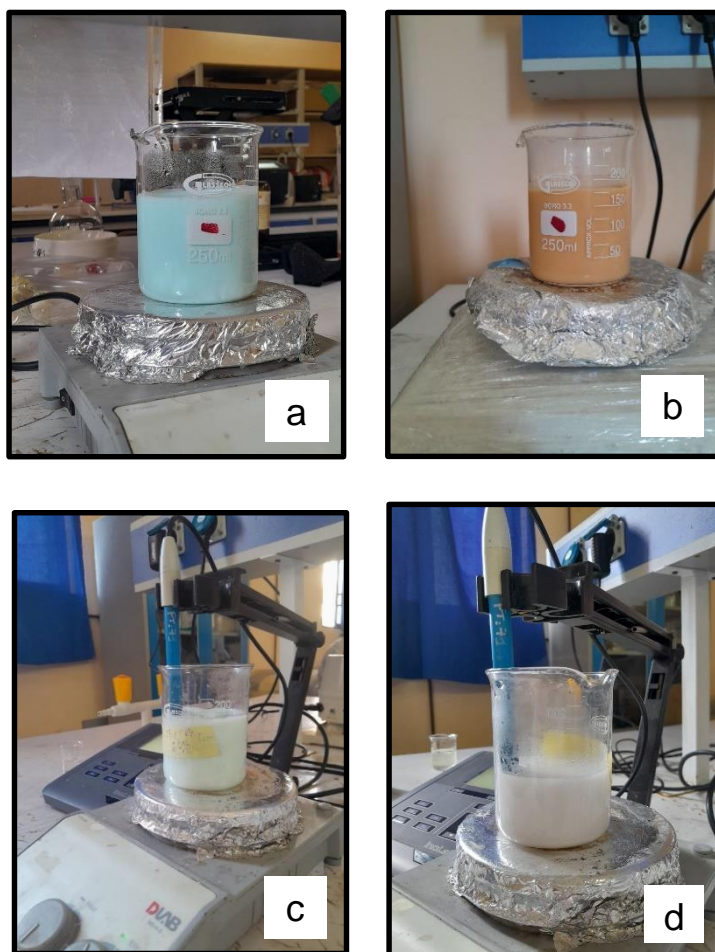


Figure II-2 : L'apparition du précipité des solutions M-Zn avec a : Cu-Zn, b: Fe-Zn, c: Ni-Zn, d: Ag-Zn

### **C. Filtration et lavage du mélange**

Le précipité obtenu est séparé du mélange réactionnel par filtration sur papier filtre, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés et garantir une grande pureté du produit final.

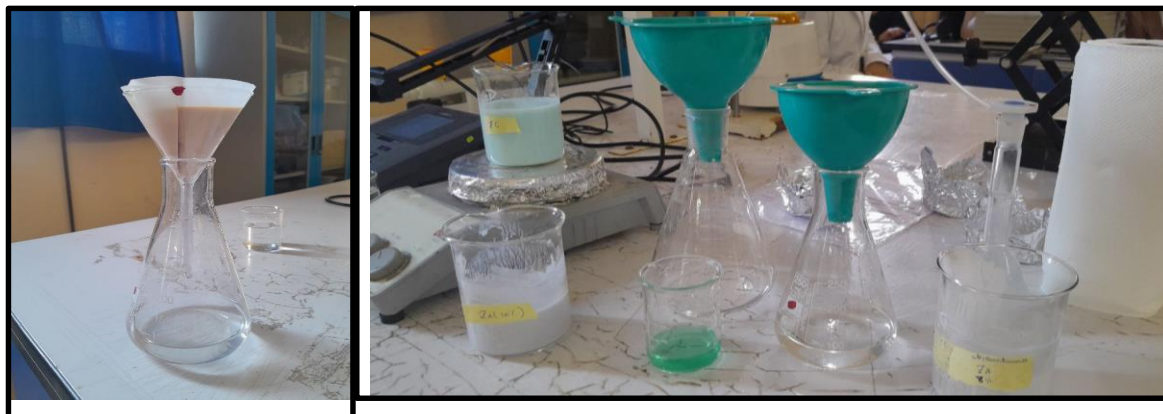


Figure II- 3 : Filtration des solutions

#### **D. Séchage et calcination**

Le produit obtenu est d'abord séché dans une étuve à 90 °C pendant 12 heures afin d'éliminer l'humidité résiduelle et de favoriser la cohésion des particules, puis soumis à une calcination à 500 °C pendant 5 heures afin d'améliorer ses propriétés structurales et renforcer la cristallinité du photocatalyseur.

Enfin, un broyage est réalisé immédiatement après la calcination, afin d'obtenir le catalyseur sous forme de poudre.



Figure II-4 : Séchage

### **II. 3. Photodégradation du bleu de méthylène**

Des suspensions aqueuses contenant 3ppm de bleu de méthylène (BM) et de photocatalyseur ont été mises dans un bécher. Les expériences de photodégradation ont été agitées magnétiquement et réalisées à température ambiante.

L'effet du pH sur la photodégradation du bleu de méthylène a été étudié dans le milieu acide pH=3.6, dans le milieu basique pH=8.5 et le milieu normal pH=6,6. Le pH de la solution est ajusté avant adsorption, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre le colorant BM et les photocatalyseurs. Les solutions ont été placées à l'obscurité et sous agitation modérée à température ambiante. Une fois l'équilibre atteint, les échantillons ont été exposés soit à une irradiation ultraviolette ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) à l'aide d'une lampe UV, soit à une irradiation solaire, pendant une durée de 3 heures.

Des aliquotes ont été prélevés avant et après irradiation. Afin de mesurer les absorbances et de déterminer les concentrations instantanées du colorant bleu de méthylène (BM), Les prélèvements ont été placés dans l'appareil de spectroscopie UV-Visible.



*Figure II-5 : La lampe UV (365nm)*



*Figure II-6 : Le protocole de la photocatalyse UV*



*Figure II-8 : La photocatalyse des solutions contenant le bleu de méthylène appliqué sous irradiations solaire.*

## **II. 4. Résultat et discussion**

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

L'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène a été évaluée en suivant sa concentration au cours du temps sous irradiation UV et solaire.

Le taux le rendement de la dégradation a été évalué en appliquant l'équation suivante :

$$\text{L'efficacité de la dégradation (D\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Les figures suivantes illustrent la variation des concentrations pour chacun des échantillons ainsi que l'effet du pH

### **II. 4. 1. Irradiations ultra-violet**

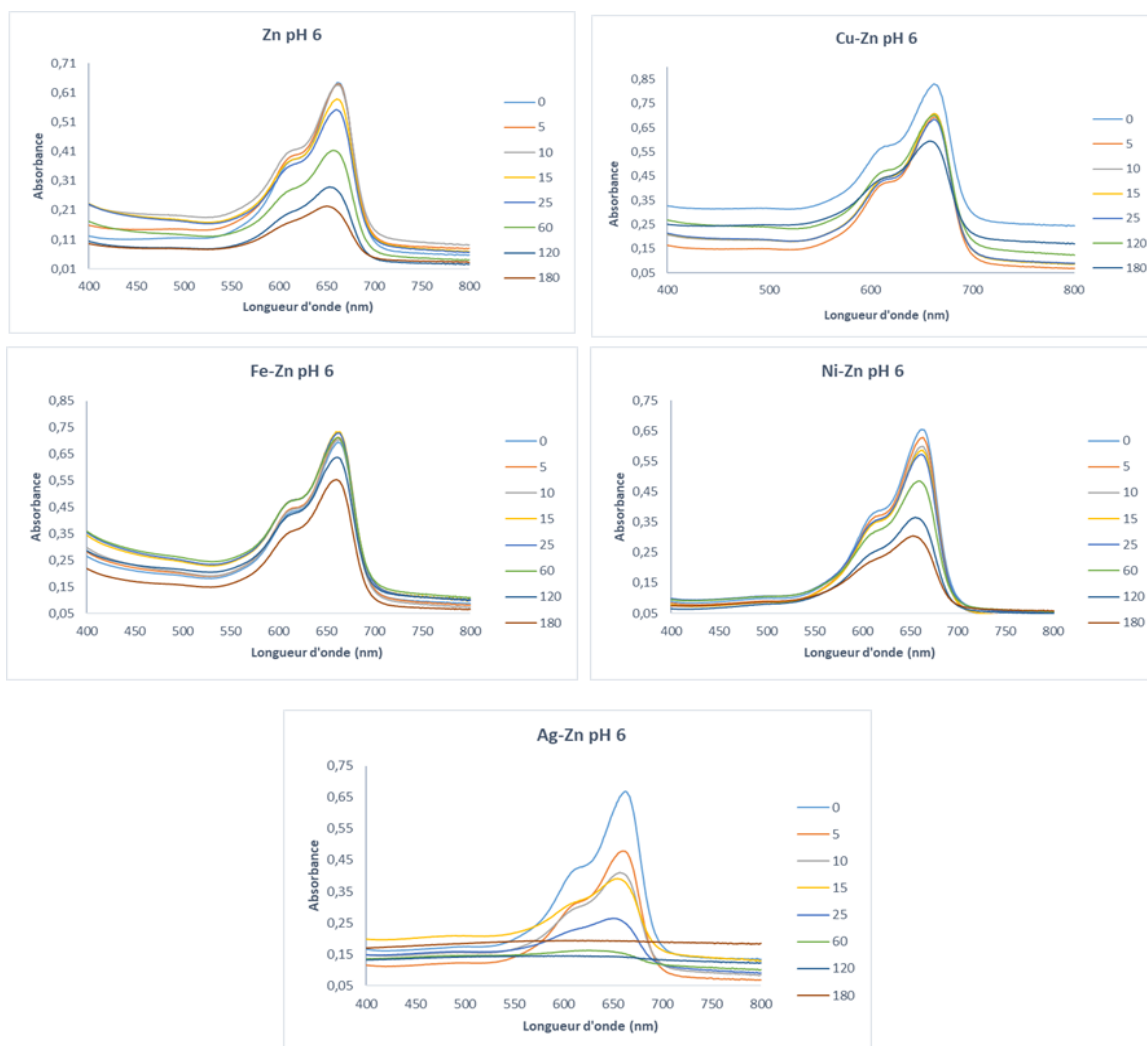


Figure II-9. Analyse de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène en présence des catalyseurs : Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn dans le milieu neutre (pH=6) sous irradiation UV

Le pH initial de la solution de bleu de méthylène était de 6,6. D'après la figure II-9, on observe une lente dégradation de BM en présence de photocatalyseur Zn avec un taux de dégradation 65%. Le taux de dégradation du bleu de méthylène est limité en présence de Zn sous irradiation UV s'explique par une faible adsorption du colorant. Ces facteurs limitent la génération de charges photoinduites et des espèces réactives nécessaires à la dégradation complète du colorant.

#### - La modification du Zn

1-La modification du Zn par dopage avec des cations métalliques (tels que Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) :

Est une stratégie couramment explorée afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques.

D'après la figure II-9, on observe une diminution de la dégradation de BM en présence de photocatalyseur Ni-Zn, Fe-Zn et Cu-Zn avec un taux de dégradation 55%, 20% et 28% respectivement. Cette diminution est probablement liée à :

- Une surcharge en dopants recouvre la surface active ou bloque les sites d'adsorption du colorant.
- Blocage des sites actifs du Zn.
- Réduire la surface spécifique disponible pour l'adsorption du bleu de méthylène, Cela réduit l'interaction directe entre le BM et les espèces réactives ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\bullet^-$ ) générées

#### 2- La modification du Zn par dopage avec un métal noble Ag :

L'observation d'une dégradation totale du bleu de méthylène (BM) à 180 min en présence du photocatalyseur Ag-Zn sous irradiation UV suggère clairement une amélioration significative des performances photocatalytiques par rapport au Zn pur. Cette amélioration est liée à :

- Une amélioration de la formation d'espèces réactives ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ) responsables de la dégradation du colorant.

#### **II. 4. 1. 2. L'effet pH**

##### **Pour les catalyseurs Zn purs**

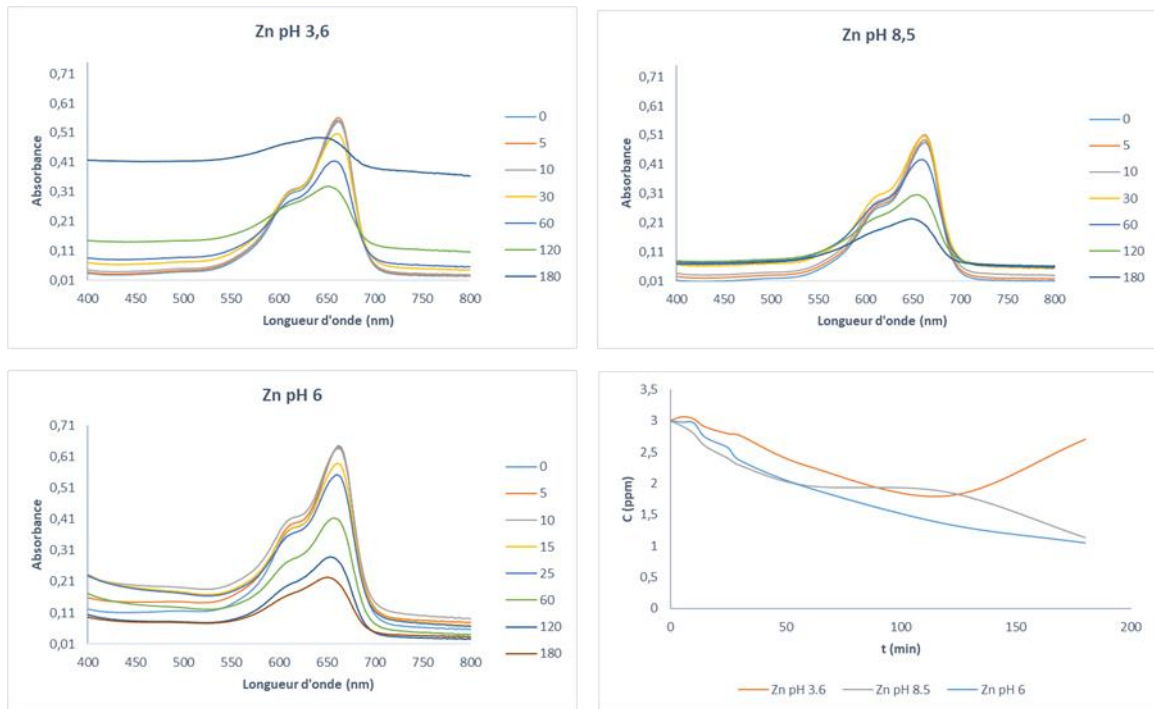


Figure II-10. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Zn sous irradiation UV

### A. Pour les catalyseurs Cu-Zn

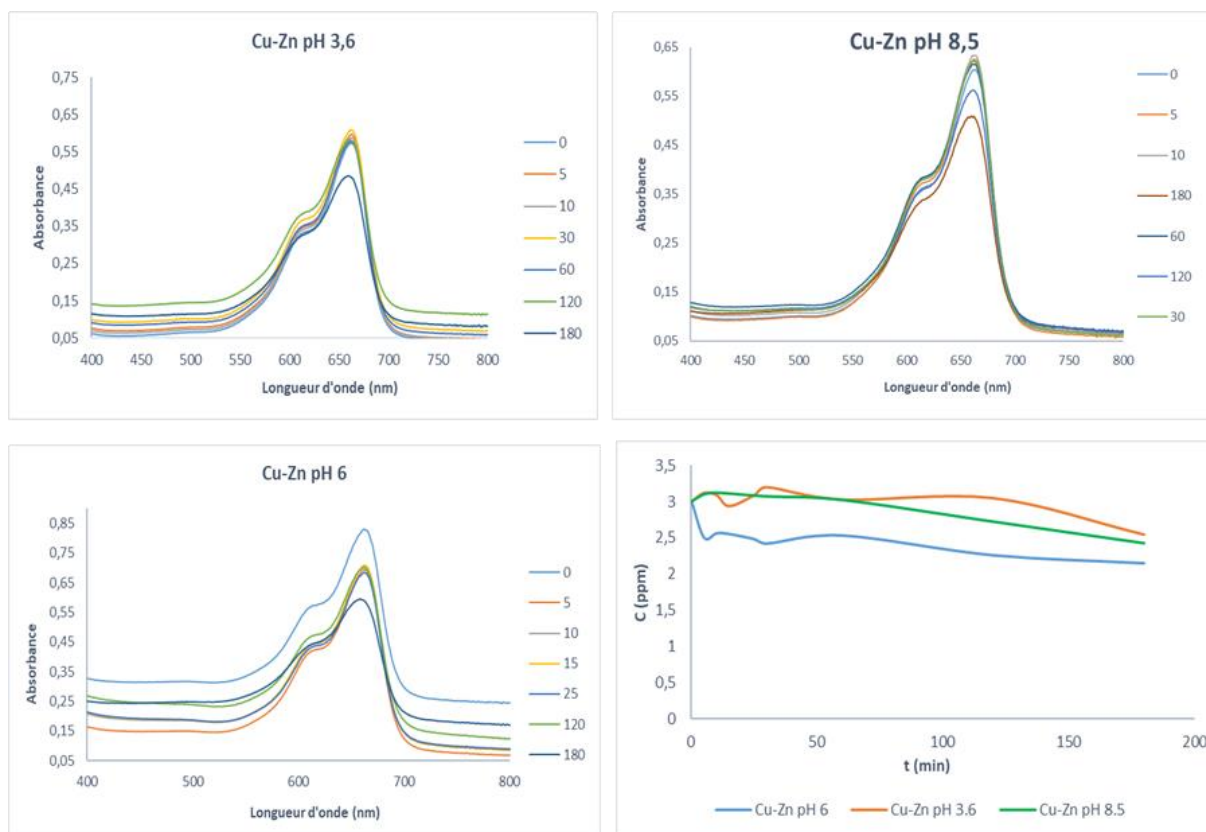


Figure II-11. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Cu-Zn sous irradiation UV

## B. Pour les catalyseurs Fe-Zn

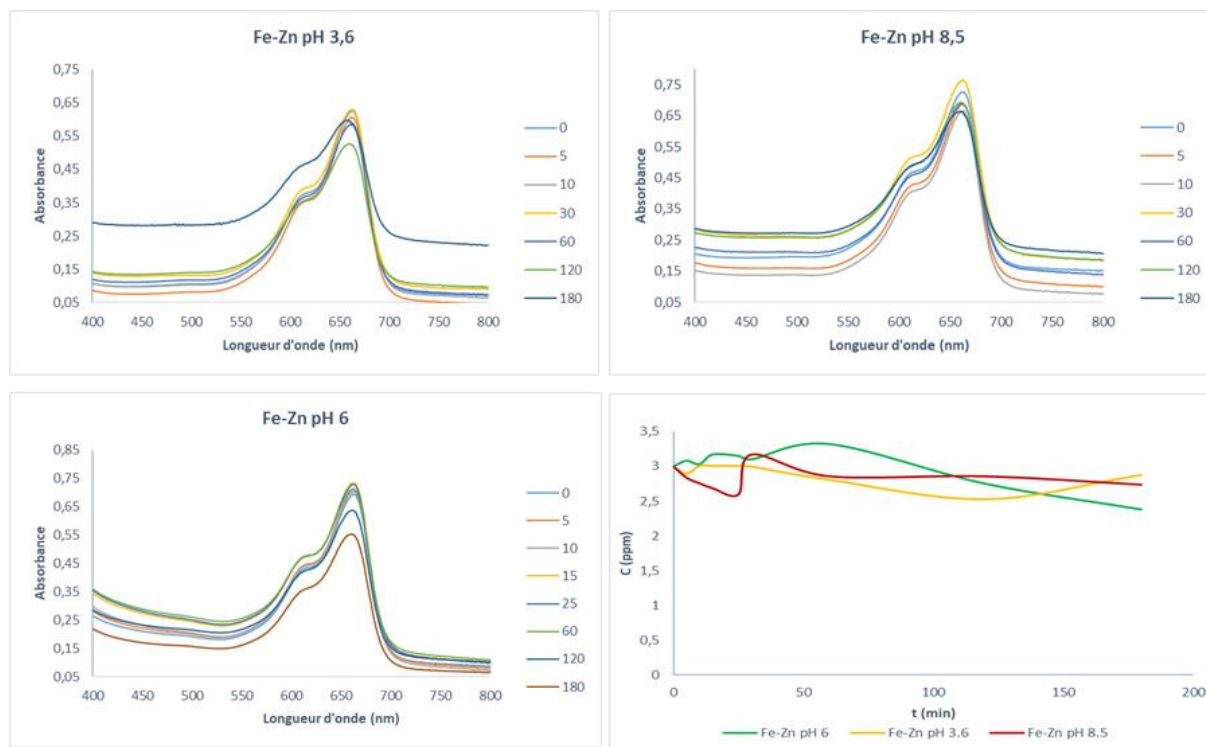


Figure II-12. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Fe-Zn sous irradiation UV

### C. Pour les catalyseurs à base de Ag-Zn

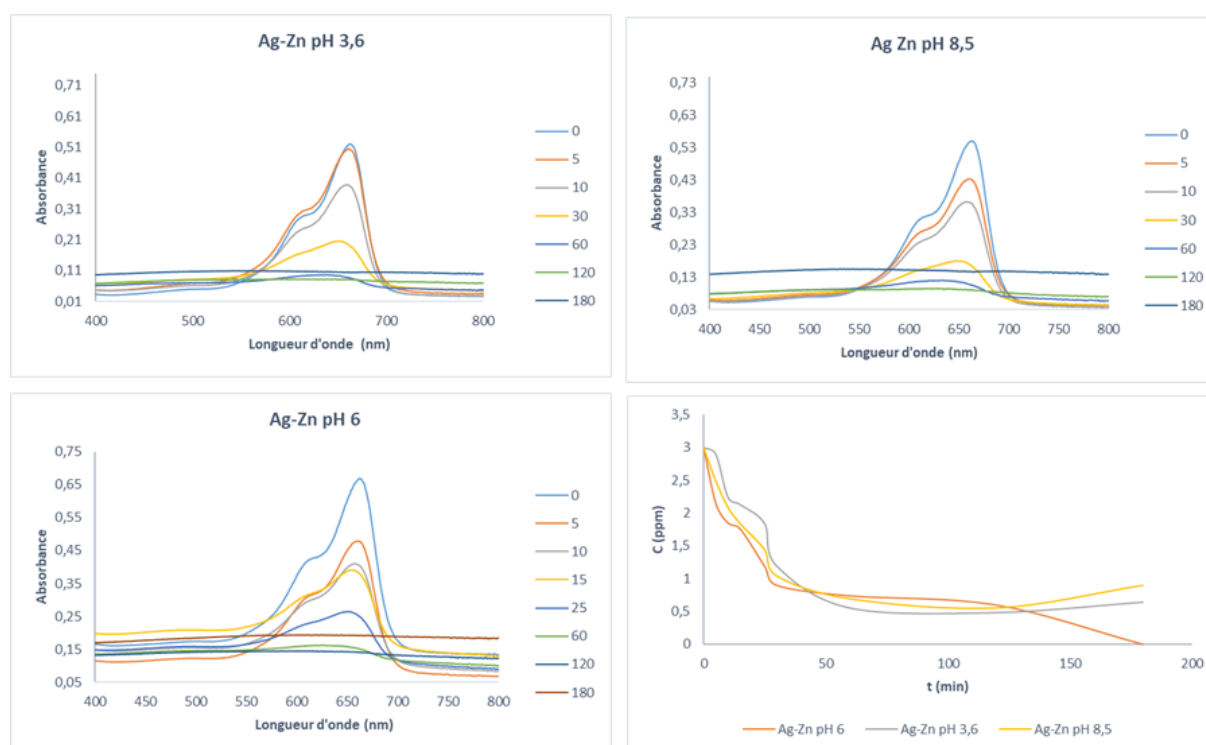


Figure II-13. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Ag-Zn sous irradiation UV

Généralement, le pH est l'un des facteurs clés qui influencent le processus de photodégradation des eaux usées industrielles. L'altération de la double couche électrique de l'interface électrolytique solide, qui a un impact sur le processus d'adsorption-désorption, ainsi que le détachement des paires trou-électron photogénérées à la surface des particules du catalyseur, est à l'origine de l'influence du pH sur la vitesse de dégradation. La surface du photocatalyseur est chargée positivement en solution acide, tandis qu'elle est chargée négativement en solution alcaline. Lorsque la surface négative du photocatalyseur développe des interactions électrostatiques avec les cations du BM, on s'attend à ce que l'efficacité de la photodégradation du BM s'améliore avec le pH. Par conséquent, Il est largement admis qu'en solution acide ou alcaline, la dégradation du BM est provoquée par un déplacement de la concentration en hydrogène vers un pH plus élevé [1].

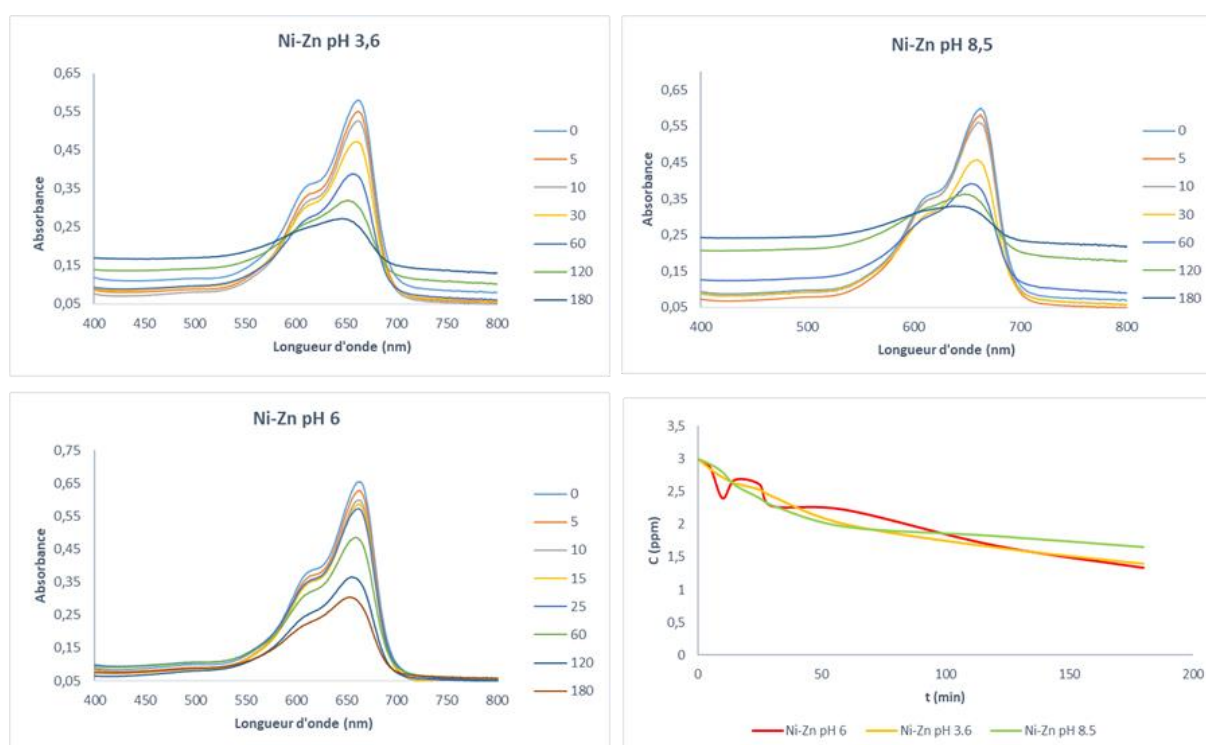
La dégradation du bleu de méthylène (BM) en présence de Zn pur, Cu-Zn, Fe-Zn et Ag-Zn sous irradiation UV dépend fortement du pH du milieu réactionnel, car celui-ci influence à la fois la surface du photocatalyseur, la forme ionique du colorant, et la génération des

espèces oxydantes.

Les résultats expérimentaux montrent que le rendement de dégradation est maximal à pH 6, comparé à pH 3,6 et pH 8,6.

En comparant les résultats obtenus, le pH 6 favorise la dégradation de BM la plus rapide par rapport aux autres valeurs de pH, cela indique que le mécanisme de la photodégradation est influencé par l'acidité et l'alcalinité du milieu.

#### D. Catalyseur Zn Ni



D'après la figure II-14, les résultats montrent que la dégradation du bleu de méthylène en présence de Ni-ZnO présente une efficacité photocatalytique stable, indépendamment du pH du milieu.

D'après les résultats obtenus, le photocatalyseur Ag-ZnO s'est révélé être le plus performant, comparé aux autres photocatalyseurs testés (Cu-ZnO, Fe-ZnO, Ni-ZnO et ZnO pur), et ça dans

les différents milieux étudiés aux pH 3,6 – 6,6 – 8,5.

## **II. 4. 2. Irradiations Solaires**

### **II. 4. 2. 1. L'efficacité des photocatalyseurs**

Dans le but d'améliorer l'efficacité du Zn sous lumière solaire, plusieurs photocatalyseurs dopés (Ag, Cu, Fe, Ni) ont été préparés et testés. Le bleu de méthylène a été utilisé comme polluant modèle afin d'évaluer la performance photocatalytique sous irradiation solaire.

Les figures suivantes illustrent la variation des concentrations pour chacun des échantillons ainsi que l'effet du pH.

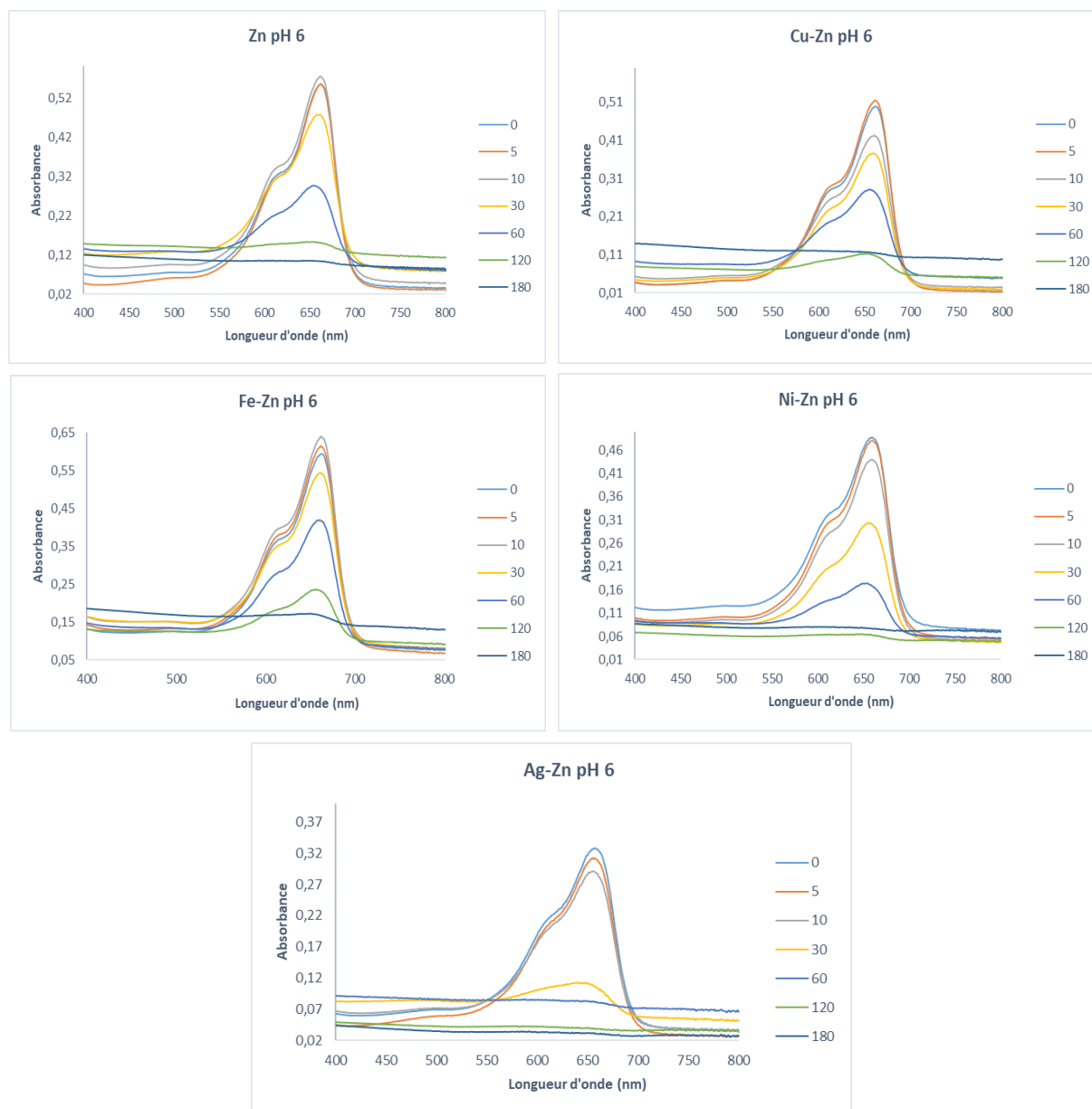


Figure II-15. Analyse de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène en présence des catalyseurs : Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn dans le milieu neutre (pH=6) sous irradiation solaire.

Les résultats obtenus pour la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire mettent en évidence des performances photocatalytiques variables selon le type de dopant métallique introduit dans le catalyseur Zn.

Le photocatalyseur Ag-Zn s'est révélé le plus performant, atteignant un taux de dégradation complète.

le Ni-Zn atteint également un taux de dégradation de 100 %, indiquant une activité

photocatalytique modérée. On remarque que le dopage du Zn par le nickel (Ni) améliore sensiblement son activité photocatalytique sous irradiation solaire. ralentir la recombinaison rapide des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ).

Les photocatalyseurs Fe-Zn et Cu-Zn montrent une activité photocatalytique significativement plus faible avec des taux de dégradation respectifs de 60,3 % et 77 %. Cette activité réduite peut être attribuée à une recombinaison rapide des paires électron-trou.

Enfin, le Zn pur présente un faible taux de dégradation réduit de 62 %, ce qui confirme que l'oxyde de zinc, bien que photocatalytiquement actif, reste limité par sa large bande interdite ( $\sim 3,2$  eV), qui restreint l'absorption aux UV et non à la lumière visible.

On remarque que tous les photocatalyseurs testés atteignent 100 % de dégradation du BM. Cela souligne l'importance du choix du dopant pour optimiser l'efficacité et la vitesse du processus de photodégradation.

## II. 4. 2. 2. L'effet pH

### A. Catalyseur Zn pur

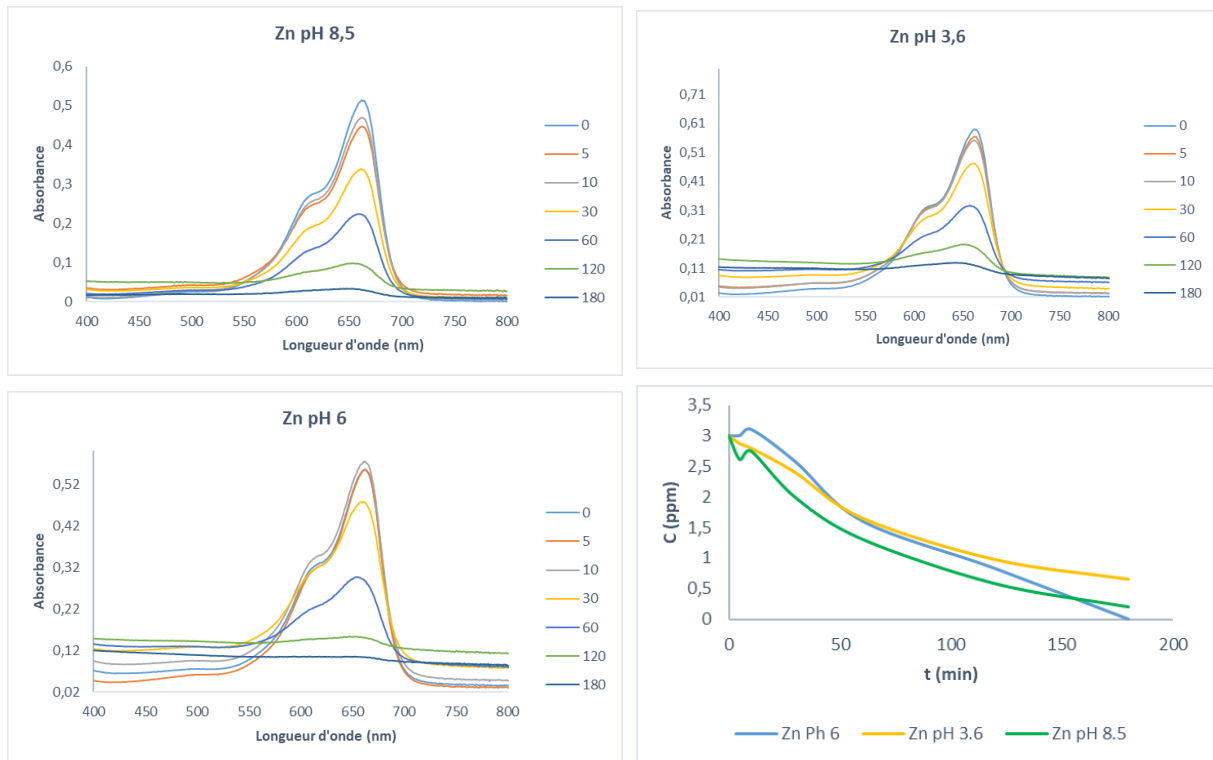


Figure II-16. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Zn sous irradiation solaire

D'après la figure II-16 , une dégradation complète du bleu de méthylène est observée à pH 6 après 180 minutes d'irradiation.

### B. Catalyseur Cu-Zn

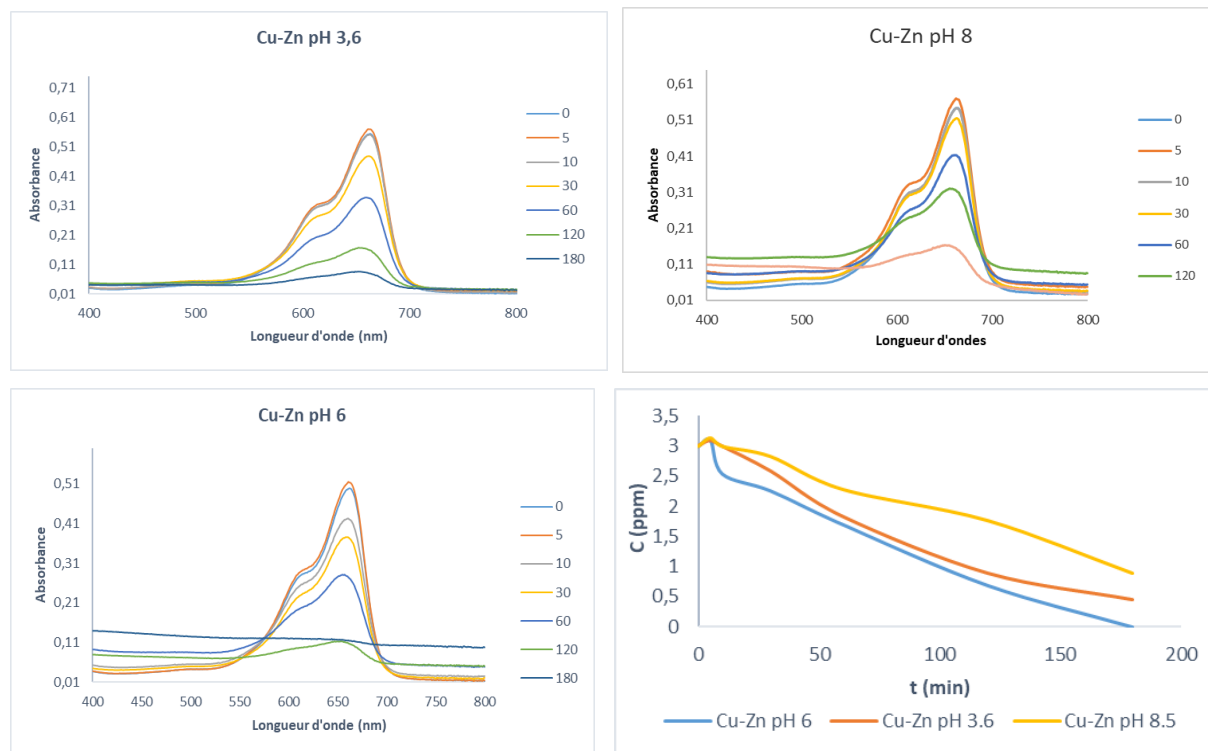


Figure II-17. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Cu-Zn sous irradiation solaire

La figure II-17 illustre l'influence du pH (3,5 – 6 – 8,5) sur l'efficacité photocatalytique du semi-conducteur Cu-Zn. Après 180 minutes et à pH 6, on remarque une décoloration complète du bleu de méthylène.

### C. Catalyseur Fe-Zn

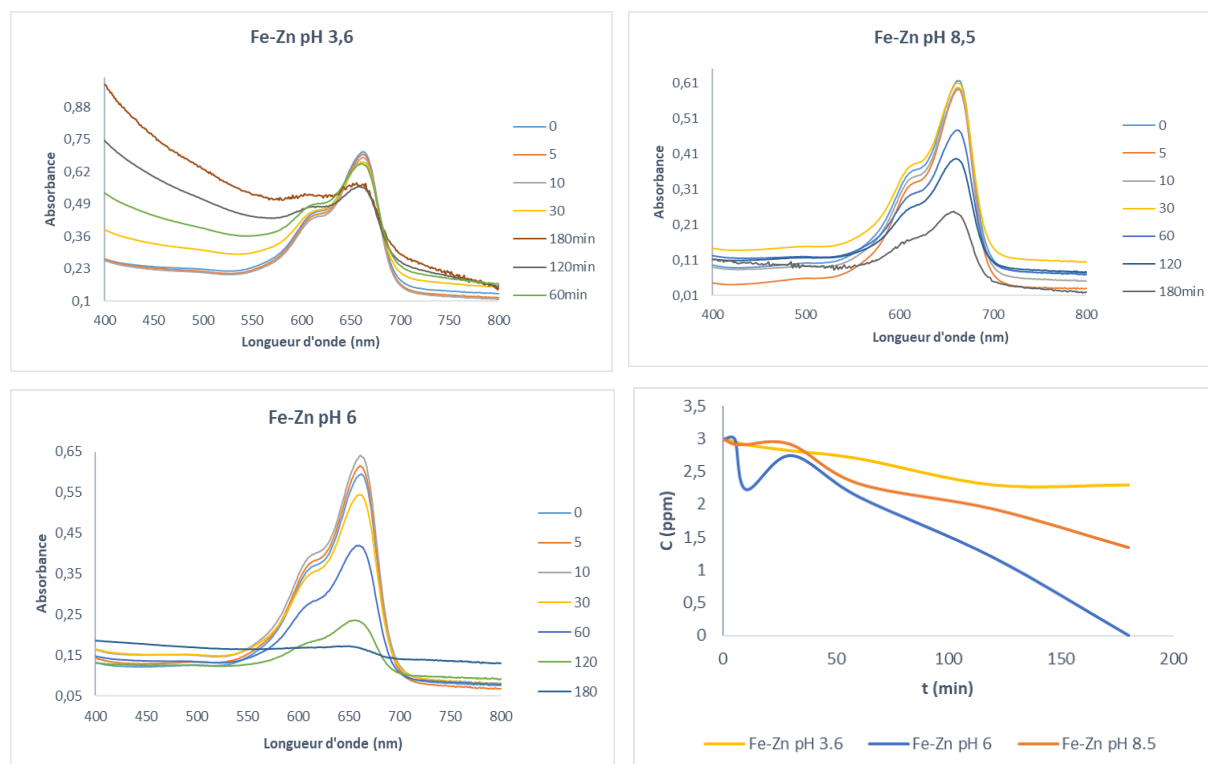


Figure II-18. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Fe-Zn

Selon la figure II-18, qui examine l'effet du pH (3,6 – 6 – 8,5) sur la photodégradation du bleu de méthylène par Fe-Zn, le catalyseur présente une efficacité maximale à pH 6, avec un rendement de 100 % obtenu après 180 minutes.

### D. Catalyseur Ni-Zn

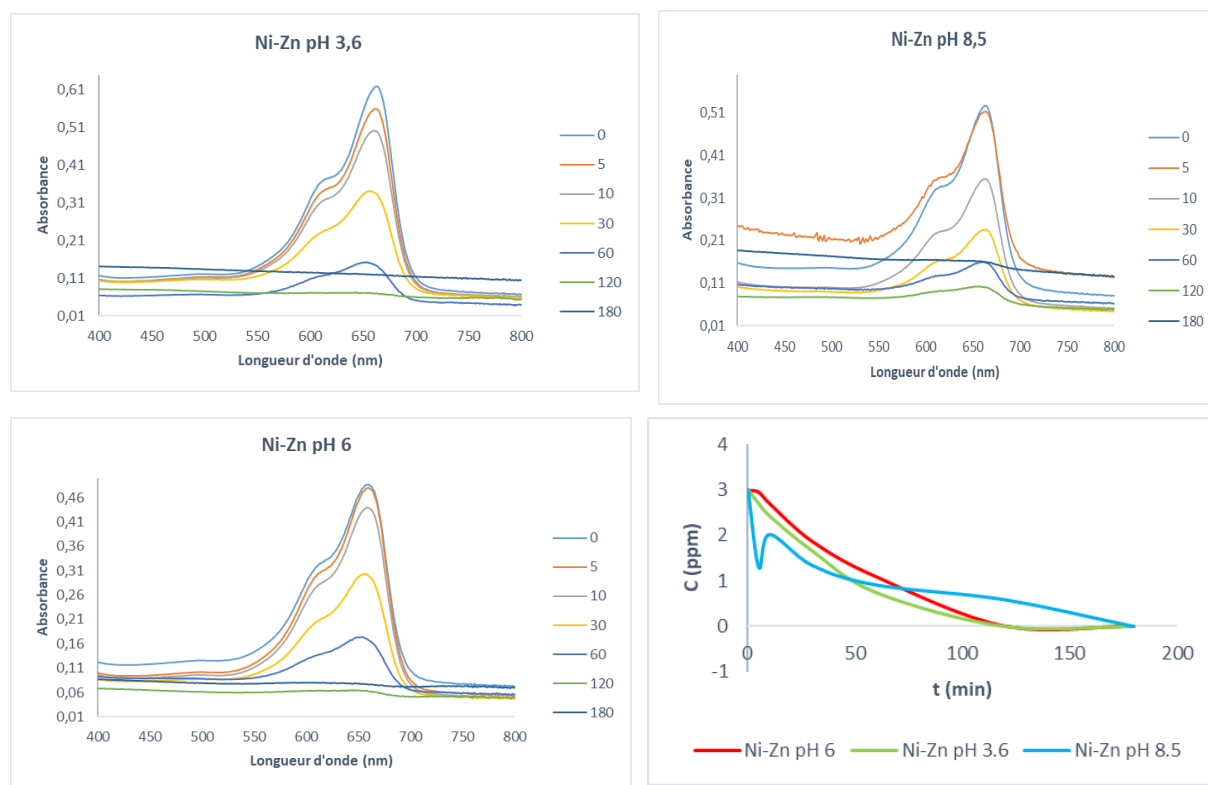


Figure II-19. Effet de pH sur la photodégradation du BM avec le photocatalyseur Ni-Zn sous irradiation solaire

La figure II-19 montre que le semiconducteur Ni-Zn dans tous les milieux réactionnels a eu un rendement de 100% ce qui signifie une dégradation totale de BM.

- **Pour les photocatalyseur Fe-Zn, Ni-Zn et Cu-Zn**

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle fondamental dans les performances photocatalytiques, notamment en influençant la charge de surface du photocatalyseur, l'état d'ionisation du polluant, ainsi que la génération et la stabilité des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ )

- ❖ À pH acide, l'efficacité photocatalytique est réduite, en partie à cause de la charge positive de surface du photocatalyseur, défavorable à l'adsorption du bleu de méthylène,
- ❖ En milieu basique, la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par les photocatalyseurs dopés est réduite. Une recombinaison rapide des électrons et des trous photo-induits.

Les résultats expérimentaux obtenus sous irradiation solaire montrent que l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs dopés à base de Zn (Ni-Zn, Cu-Zn, Fe-Zn) varie significativement en fonction du pH du milieu réactionnel.

### III. Conclusion

Ce travail expérimental a permis la synthèse et l'évaluation de photocatalyseurs à base de Zn dopé par des métaux de transition (Fe, Cu, Ni) et un métal noble (Ag), dans le but d'améliorer la photodégradation du bleu de méthylène (BM) sous irradiations UV et solaires. Les photocatalyseurs ont été élaborés par la méthode d'imprégnation, suivie de traitements thermiques appropriés.

Les résultats ont montré que le dopage influence fortement l'activité photocatalytique ainsi que la variation de pH :

- **Pour les irradiations UV :**
  - Le pH optimale égale à 6 pour les photocatalyseurs Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn avec un taux de rendement 65%, 28%, 20%, 55%, 100% respectivement.
- **Sous irradiation solaire :**
  - pH optimale égale à 6 pour les photocatalyseurs Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn avec une dégradation complet de BM.

### **Références bibliographique**

[1] Sook-Keng Chang. Qurat-ul-Ain Abbasi. ZeeshanAbbasi. Fatima Khushbakht. InamUllah. Fazal Ur Rehman. Muhammad Hafeez. Rapid pH-dependent Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by CdSNanorods Synthesized through Hydrothermal Process. ArabianJournalofchemistry, Volume 17, 105422, 2024.

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude est focalisé sur la synthèse des photocatalyseurs à base de Zn (Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn) avec la méthode de coprécipitation et d'impregnation pour la photodégradation de Bleu de méthylène sous deux sources de lumières (UV et solaire), nous avons aussi étudié l'effet de pH et son influence sur la photodégradation.

Le résultat montre que :

Le ZnO pur a montré une efficacité limitée dans la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous irradiation visible. Cette faible activité photocatalytique s'explique par sa large bande interdite (environ 3,3 eV), qui confine son absorption aux seules longueurs d'onde de l'ultraviolet. En l'absence de rayonnement UV suffisant, les électrons de la bande de valence ne reçoivent pas l'énergie nécessaire pour atteindre la bande de conduction, ce qui empêche la formation efficace de porteurs de charge ( $e^-/h^+$ ). Ainsi, la génération d'espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ou superoxydes est fortement réduite, limitant le processus d'oxydation du colorant en milieu aqueux.

La photodégradation de BM :

- Sous irradiation UV : Le pH optimale égale à 6 pour les photocatalyseurs Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn, Ag-Zn avec un taux de rendement 65%, 28%, 20%, 55%, 100% respectivement.
- Sous irradiation solaire :
  - Le pH optimale égale à 6 pour les photocatalyseurs Zn, Cu-Zn, Fe-Zn, Ni-Zn avec une dégradation complet de BM.

Parmi tous les catalyseurs testés, Le photocatalyseur Ag-Zn s'est avéré le plus performant, atteignant une dégradation complète du bleu de méthylène.

L'étude de l'effet du pH a également montré qu'il constitue un facteur crucial dans le processus de photodégradation. Un pH proche de la neutralité ( $\text{pH} \approx 6$ ) favorise généralement une adsorption optimale du polluant et une génération efficace des espèces réactives ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), permettant ainsi d'obtenir les meilleurs rendements.