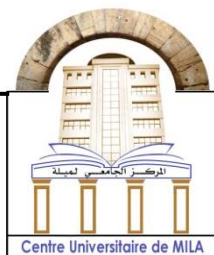


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



N° Ref :

Centre Universitaire Abdelhafid BOUSSOUF- Mila

Institut des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Biologiques et Agricoles

**Mémoire préparé en vue de l'obtention du diplôme de
Master**

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie Appliquée

Thème :

**Utilisation de nanoparticules et de nanocomposites pour des
applications en adsorption et photocatalyse hétérogène dans le
visible.**

Présenté par :

- BARKAT Marwa
- BOUKETTA Rania

Devant le jury :

Présidente : BOUGUERIA Hassiba	M.C.A	Centre.Univ.A.Boussouf –Mila
Rapporteur : KHENNAOUI Badis	M.C.A	Centre.Univ.A.Boussouf –Mila
Examinatrice : BOURAS Ouassila	M.A.A	Centre.Univ.A.Boussouf –Mila

Année Universitaire : 2024/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Ce mémoire a été élaboré au sein du Laboratoire des Sciences de la Nature et de la Vie du Centre Universitaire de Mila.

Avant toute chose, nous adressons nos louanges à Dieu le Tout-Puissant, qui nous a accordé la volonté, la santé et la force nécessaires pour mener à bien ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadrant, Monsieur **Khennaoui Badis**, Maître de Conférences Classe A au Centre Universitaire de Mila, pour son accompagnement précieux, sa disponibilité constante, ainsi que pour la qualité de ses conseils, la justesse de ses orientations et ses encouragements tout au long de travail de recherche.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Docteur **Bougueria Hassiba** et Madame **Bouras Oussila** pour avoir accepté d'évaluer notre mémoire. Leurs remarques pertinentes et leurs suggestions éclairées ont grandement contribué à enrichir notre réflexion et à améliorer la qualité de notre travail.*

*Je tiens à remercier Au Mlle **BATAICHE Insaf** (MCA. Université des frères Mentouri-Constantine1) pour le temps et l'attention Qu'elle a bien voulu consacrer au bon déroulement de ce travail.*

*Nous tenons également à exprimer notre profonde gratitude aux ingénieures de laboratoire, Mesdames **Ballague Assia**, **Meraihia Karima**, **Akboudje Warda** et **Bellchihebe Saliha**, pour leur soutien technique précieux et leur disponibilité constante, qui ont été déterminants dans la réalisation de ce mémoire.*

Dédicace

À mon dieu : ALLAH le Tout-Puissant, source de force, de sagesse et de patience.

Je dédie ce travail tout d'abord :

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leurs prières.

*À mes chers frères **Wail** et **Mahdi**, pour leur présence et leur soutien.*

*À ma cousine **Rayene**, pour ses encouragements et son affection.*

*À mes amies **Inass**, **Wissal**, **Farah**, **Chaima** et **Lamis**, pour leur amitié sincère et leur soutien tout au long de mon parcours.*

*À ma chère amie et mon binôme de ce travail : **Rania***

À une personne très chère à mon cœur, pour sa présence constante à mes côtés durant toute ma vie universitaire et ses encouragements permanents. Merci beaucoup

*À mon oncle **Smain**, pour sa présence bienveillante, ses précieux conseils et son soutien constant tout au long de mon parcours. Merci du fond du cœur.*

Marwa.

Dédicace

Il n'y a pas de mots qui puissent exprimer pleinement la gratitude, l'amour, le respect et l'appréciation que je ressens.

Je dédie ce travail à :

*À mes très chers mon père **B.Houcine** et ma mère **B.Sonia***

Qui m'ont toujours aide à réussir dans la vie .J'espère qu'ils seront fiers de moi et de mon travail. Je tiens à leur dire que suis fière d'avoir tels parents

*À mes frères : **Yazid, Jamaledine, Islam, Adem***

*À ma meilleure amie : **Rommaissa***

*À toute ma famille **Bouketta***

Merci pour votre soutien moral, vos précieux conseils et votre présence bienveillante tout au long de mes études.

*À ma chère partenaire **Marwa***

Merci pour votre soutien continu, votre patience, votre gentillesse et votre compréhension tout au long de ce processus. Ce fut un véritable plaisir de partager cette aventure avec vous.

Rania.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'améliorer les propriétés optiques et photocatalytiques de nanoparticules de ZnO, à l'état pur et dopé, et d'évaluer leur efficacité en tant qu'adsorbants pour l'élimination d'un polluant organique, le méthyl orange.

Il s'agit également de comparer les performances du ZnO en tant qu'adsorbant et photocatalyseur. Dans ce travail, des poudres d'oxyde de zinc et ZnO dopé au manganèse, ont été synthétisées dans notre laboratoire par la méthode sol-gel. Les poudres obtenues ont été calcinées à température ambiante pendant 24 heures afin d'obtenir des phases pures. La dégradation et la photo dégradation du méthyl orange a ensuite été étudiée à l'aide du ZnO pur et du ZnO dopé au manganèse à différentes pourcentage (2 %, 4 %, 6 %, 8 % et 10 %).

L'activité antimicrobienne ZnO a été testée sur des bactéries, en utilisant la méthode de diffusion en puits sur un milieu gélosé, pour déterminer parmi nos échantillons ceux qui ont une inhibition microbienne. Les résultats obtenus montrent qu'aucune activité antibactérienne n'a été détectée.

L'étude de la cinétique d'adsorption du méthyl orange sur le ZnO met en évidence plusieurs éléments importants. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 15 minutes, indiquant une cinétique rapide. Environ 40 % du méthyl orange est éliminé durant cette période, traduisant une efficacité modérée du processus. Le ZnO dopé à 10 % de manganèse présente la meilleure performance, atteignant également 40 % d'élimination, ce qui suggère que le dopage améliore les propriétés d'adsorption du matériau.

Concernant la photolyse et la photocatalyse, les résultats montrent que le taux d'élimination du méthyl orange par photolyse seule est très faible, indiquant une faible efficacité du processus en l'absence de catalyseur. En revanche, la photocatalyse présente une dégradation rapide, observable dès les premières minutes d'irradiation. Un taux d'élimination d'environ 75 % est atteint après 15 minutes. Le catalyseur le plus efficace dans cette étude est le ZnO dopé à 2 % de manganèse, suggérant un effet positif du dopage sur l'activité photocatalytique.

Les conditions optimales pour l'élimination du méthyl orange par la procédure photocatalytique sont les suivantes : un pH neutre, une température ambiante, une concentration en ZnO de 1 g/L, et une concentration en méthyl orange de 10^{-4} mol/L.

Mots clés: Oxydes de zinc, adsorbant, inhibition microbienne, dégradation, l'équilibre, photodégradation, semi-conducteur, rendement.

المخلص

يهدف هذا البحث إلى تحسين الخواص البصرية والضوئية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية النقية والمنشطة وتقييم فعاليتها كمادة ماصة لإزالة الملوث العضوي، البرتقالي الميثيلي.

ويتعلق الأمر أيضاً بمقارنة أداء ZnO كمادة ماصة ومحفز ضوئي. في هذا العمل، تم تصنيع مسحوق أكسيد الزنك الممزوج بالمنجنيز ZnO في مختبرنا بطريقة السول-جل. تم تحميل المساحيق الناتجة في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة للحصول على مراحل نقية. تم بعد ذلك دراسة التحلل والتحلل الضوئي للبرتقالي الميثيل باستخدام ZnO النقي و ZnO الممزوج بالمنجنيز بنسب مختلفة (2%، 4%، 6%، 8% و 10%).

تم اختبار النشاط المضاد للميكروبات لـ ZnO على البكتيريا، باستخدام طريقة الانتشار الجيد على وسط الأجار، لتحديد العينات لدينا التي لديها تثبيط ميكروبي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أنه لم يتم الكشف عن أي نشاط مضاد للبكتيريا.

تسلط دراسة حركية امتزاز البرتقالي الميثيل على ZnO الضوء على العديد من العناصر المهمة. يتم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد 15 دقيقة، مما يشير إلى الحركية السريعة. يتم إزالة ما يقرب من 40% من البرتقال الميثيلي خلال هذه الفترة، مما يعكس كفاءة معتدلة للعملية. يُظهر ZnO المضاف إليه 10% من المنجنيز أفضل أداء، حيث يصل أيضاً إلى إزالة 40%، مما يشير إلى أن التشويب يحسن خصائص الامتصاص للمادة.

وفيما يتعلق بالتحليل الضوئي والتحفيز الضوئي، أظهرت النتائج أن معدل إزالة البرتقالي الميثيلي بواسطة التحليل الضوئي وحده منخفض جداً، مما يشير إلى انخفاض كفاءة العملية في غياب المحفز. ومن ناحية أخرى، يظهر التحفيز الضوئي تدهوراً سريعاً، ويمكن ملاحظته منذ الدقائق الأولى من التعرض للإشعاع. يتم تحقيق معدل إزالة يبلغ حوالي 75% بعد 15 دقيقة. إن المحفز الأكثر فعالية في هذه الدراسة هو ZnO المضاف إليه 2% من المنجنيز، مما يشير إلى وجود تأثير إيجابي للتنشيط على النشاط الضوئي.

الظروف المثالية لإزالة البرتقالي الميثيلي بواسطة الإجراء الضوئي التحفيزي هي درجة الحموضة المحايدة، ودرجة حرارة الغرفة، وتركيز 1 ZnO جم / لتر، وتركيز البرتقالي الميثيلي 10^{-4} مول / لتر.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد الزنك، المواد الماصة، التثبيط الميكروبي، التحلل، التوازن، التحلل الضوئي، أشباه الموصلات، الكفاءة.

Abstract

This research aims to enhance the optical and photonic properties of pure and doped zinc oxide (ZnO) nanoparticles and evaluate their effectiveness as adsorbent materials for the removal of the organic pollutant, methyl orange.

It also involves comparing the performance of ZnO as an adsorbent and a photocatalyst. In this study, manganese-doped ZnO powder was synthesized in our laboratory using the sol-gel method. The resulting powders were calcined at room temperature for 24 hours to obtain pure phases. The degradation and photodegradation of methyl orange were then studied using pure ZnO and ZnO doped with different percentages of manganese (2%, 4%, 6%, 8%, and 10%).

The antimicrobial activity of ZnO was tested on bacteria using the agar well diffusion method to identify the samples that exhibited microbial inhibition. The results showed that no antibacterial activity was detected.

The kinetic study of methyl orange adsorption on ZnO highlights several important aspects. Adsorption equilibrium is reached after 15 minutes, indicating fast kinetics. Approximately 40% of methyl orange is removed during this period, reflecting a moderate efficiency of the process. ZnO doped with 10% manganese shows the best performance, also achieving 40% removal, indicating that doping improves the material's adsorption properties.

Regarding photolysis and photocatalysis, the results showed that the removal rate of methyl orange by photolysis alone is very low, indicating a low efficiency of the process in the absence of a catalyst. On the other hand, photocatalysis shows rapid degradation, which can be observed from the first minutes of exposure to radiation. A removal rate of about 75% is achieved after 15 minutes. The most effective catalyst in this study is ZnO doped with 2% manganese, indicating a positive effect of activation on photocatalytic activity.

The optimal conditions for the removal of methyl orange by the photocatalytic procedure are neutral pH, room temperature, a ZnO concentration of 1 g/L, and a methyl orange concentration of 10^{-4} mol/L.

Keywords: Zinc oxides, adsorbents, microbial inhibition, degradation, equilibrium, photodegradation, semiconductors, efficiency.

Liste des abréviations et des symboles

Symboles et abréviation	Signification
MO	Méthyle d'orange
ZnO	L'oxyde de zinc
NPs	Nanoparticules
NPs ZnO	Nanoparticules du l'oxyde de zinc
UV- Vis	Ultraviolet-visible
LED	Les diodes électroluminescentes
TCOs	Oxydes transparents et conducteurs
DMS	Semi-conducteurs magnétique dilués
Zn AC	Acétate de zinc dihydraté
ROS	Réactive oxygène species
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO	Demande biochimique en oxygène
DMSO	Diméthyle sulfoxyde
nm	Nanomètre
μl	Microlitre.
ml	Millilitre
A	Absorbance
λ	Longueur d'onde.
λ_{max}	Longueur d'onde maximale

R%	Taux d'élimination
Mn	Manganèse
I ₀	Intensité de la radiation incidente
I	Intensité de la radiation transmise
pH	Potentiel en hydrogène
C (mol/L)	Concentration du sol.
L	L'épaisseur de la cuve
T	La température
t	Le temps de contact
O ₂	Oxygène
O ₃	Ozone
OH	Hydroxyde

Liste des figures :

Figure 1 : Oxyde de zinc sous forme naturelle(a), poudre de l'oxyde de zinc (b).....	5
Figure 2 : Structure cristallines de ZnO (a) roscksalt,(b) zinc blende et (c) würtzite	6
Figure 3 : Représentation schématique d'une structure würtzite de ZnO avec les constantes du réseau a et c.	6
Figure 4 : Mécanisme de ROS.	11
Figure 5 : Le mécanisme de l'adsorption.	27
Figure 6 : Caractéristiques et paramètres intervenant dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant.....	28
Figure 7 : Schéma explicite des étapes de la photocatalyse hétérogène.	32
Figure 8 : Les équations de la photocatalyse sur l'oxyde du zinc.....	33
Figure 9 : Cuve d'échantillon de spectroscopie UV visible.....	39
Figure 10 : Spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6850 UV-vis).....	40
Figure 11 : Centrifugeuse	42
Figure 12 : PH mètre.	42
Figure 13 : Thermomètre.....	43
Figure 14 : Agitateur magnétique	43
Figure 15 : Balance sensible.....	44
Figure 16 : L'autoclave.....	45
Figure 17 : Étapes de la méthode des puits sur gélose.....	47
Figure 18 : la poudre obtenu ZnO.	50
Figure 19 : Le méthyle d'orange en poudre	54
Figure 20 : Structure Chimique de méthyle orange (MO).	55
Figure 21 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.....	59
Figure 22 : Le montage d'expérience.	59
Figure 23 : Spectre d'absorption de MO.....	60
Figure 24 : Courbe d'étalonnage de MO.....	61
Figure 25 : Dispositif expérimentale d'adsorption.....	62
Figure 26 : Cinétique d'adsorption de MO sur ZnO pure et dopé	62
Figure 27 : Taux d'élimination de MO en fonction de pourcentage de dopage par Mn.	63
Figure 28 : Cinétique de la photolyse de MO.	64
Figure 29 : La phothocatalyse de MO sur ZnO pure et dopé.....	65
Figure 30 : Taux d'élimination de MO en fonction de pourcentage de dopage par Mn.	66

Figure 31 : Cinétique d'élimination du MO par adsorption, photolyse et photocatalyse. 66

Figure 32 : Comparaison des résultats de la dégradation du MO par adsorption, photolyse et photocatalyse 67

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Classification chimique des colorants.	14
Tableau 2 : Principales classes de toxicité ; échelle de Gosselin	20
Tableau 3 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques	24
Tableau 4 : Les facteurs influençant l'adsorption.	29
Tableau 5 : Différent type des POA photochimiques et non-photochimiques.	31
Tableau 6 : Caractéristiques des souches bactériennes utilisées pour l'évaluation de l'activité antibactérienne.	46
Tableau 7 : Résultats de calcul de m1 et m2.	51
Tableau 8 : Zones d'inhibition des échantillons étudiés, et DMSO (Témoin) ; sur les quatre souches bactériennes	53
Tableau 9 : Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyl orange	56
Tableau 10 : Les caractéristiques physicochimiques du ZnO	57

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Dédicace

Résumé

الملخص

Abstract

Liste des abréviations et des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Revue bibliographique

Introduction 4

I. L'oxyde de zinc 4

I.1. Généralités 4

I.2. Structure de l'oxyde de zinc 4

I.3. Les propriétés biologiques 5

I.4. Les propriétés biologiques du ZnO dopée 9

I.5. Caractérisation de l'oxyde de zinc 9

I.6. Applications des nanoparticules d'oxyde de ZnO 11

II. Les colorants 13

II.1. Généralités 13

II.2. Classification des colorants : 13

II.3. Pollution des eaux : 18

II.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux : 19

II.5. Bioaccumulation : 19

II.6. Toxicité des colorants : 19

II.7. Législation sur l'environnement :	21
II.8. Procédés de traitement des eaux coloré :	21
II.9. Traitement des eaux par adsorption :	26
II.9.1. Bref historique du phénomène d'adsorption :	26
II.9.2. Généralité sur l'adsorption :	26
II.9.3. Définition de l'adsorption :	26
II.9.4. Le mécanisme d'adsorption :	27
II.9.5. Les différentes interactions entre les paramètres de l'adsorption :	28
II.9.6. Les types d'adsorption :	29
II.9.7. Facteurs influençant l'adsorption :	29
II.10. Procédés d'oxydation avancée :	30
II.10.1. Procédé d'oxydation avancée en phase hétérogène :	31

Matériels et méthodes

I. Matériels utilisés	38
I.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :	38
I.2. La centrifugeuse:	41
I.3. La filtration :	42
I.4. PH mètre :	42
I.5. Thermomètre :	43
I.6. Agitateur magnétique sec :	43
I.7. Une balance sensible :	44
I.8. L'autoclave :	44
I.9. Matériels biologiques :	45

Résultats et discussions

I. Élaboration de la poudre de ZnO pur et dopé	49
I.1. Préparation des solutions	49
I.2. Préparation de la solution de la poudre ZnO :	50

I.3. Mécanismes réactionnels :	51
I.4. Traitement des poudres :	52
II. Caractérisation biologique de NPs du ZnO:	52
II.1. Activité antibactérienne :	52
III. Le méthyl d'orange (MO) :	54
III.1. Couleurs de l'indicateur méthyl d'orange :	55
III.2. Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange (MO) :	56
III.3. Le catalyseur l'oxyde de zinc :	57
III.4. Préparation de solution de méthyle d'orange :	57
III.4.1. Solution mère du MO :	57
III.4.2. Étalonnage des solutions :	58
III.5. Système d'irradiation :	59
III.6. Détermination de la longueur d'onde maximale :	60
III.7. Courbe d'étalonnage :	60
IV. L'élimination du MO :	61
IV.1. Par Adsorption sur ZnO pur et dopée :	61
IV.2. Par Photocatalyse (système ZnO pur et dopée/UV-Vis) :	63
IV.2.1. Photolyse $[MO] = 10^{-4}$:	63
IV.2.2. Photocatalyse :	64
Conclusion :	66
Conclusion générale et perspectives	69
Références bibliographiques	72

Introduction générale

Introduction générale

L'accroissement de la population, l'expansion des secteurs industriels et agricoles, ainsi que l'urbanisation continue et les modes de consommation actuels exercent une pression accrue sur les ressources en eau. Les entreprises, quel que soit leur domaine, doivent désormais trouver un équilibre entre productivité et diminution de leur impact écologique. Face à des réglementations environnementales de plus en plus rigoureuses, elles doivent adapter leurs processus pour répondre aux nouvelles normes [1] .

Parmi les secteurs ayant un impact significatif, on trouve la chimie, la pétrochimie, l'agroalimentaire, le textile, la papeterie et les tanneries. Chacun de ces domaines produit des effluents aux compositions variées, nécessitant des méthodes de traitement spécifiques. Le secteur textile, en particulier, est responsable de rejets riches en colorants, un problème environnemental dont la gravité varie selon le niveau de développement des pays.

Ces effluents, souvent très colorés, présentent un pH variable et une demande chimique en oxygène (DCO) élevée, perturbant gravement les écosystèmes aquatiques. Bien que les colorants soient appréciés pour leur stabilité et diversité, ils deviennent nocifs une fois rejetés. La production mondiale annuelle dépasse 800 000 tonnes, dont 60 à 70 % sont des colorants azoïques, connus pour leur toxicité et leur potentiel cancérigène.

Les traitements physico-chimiques, comme l'adsorption, sont largement utilisés, mais leur efficacité demeure insuffisante face aux normes actuelles. Les procédés biologiques, inspirés des mécanismes d'autoépuration naturels, offrent une alternative prometteuse pour dégrader les colorants azoïques, dont l'élimination est cruciale.

Parmi les solutions émergentes, les nanomatériaux inorganiques, notamment les nanocomposites à base d'oxyde de zinc (ZnO), présentent des perspectives intéressantes. Le ZnO, un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV), possède des propriétés photocatalytiques, antibactériennes et absorbantes. Sous l'effet des UV ou de la lumière visible, il génère des espèces oxydantes capables de décomposer les polluants organiques complexes, y compris les colorants azoïques.

L'objectif de ce travail est d'éliminer efficacement et écologiquement les colorants azoïques toxiques des eaux usées, sans dégradation chimique, en utilisant l'oxyde de zinc comme nanomatériau inorganique. L'approche proposée privilégie une méthode réutilisable, s'inscrivant dans une démarche de traitement durable.

L'étude est structurée en trois chapitres :

- **Premier chapitre** : Une revue bibliographique synthétise les données essentielles sur l'oxyde de zinc et les colorants synthétiques, suivie d'une analyse des procédés de traitement des eaux colorées, notamment la biodégradation par adsorption.
- **Deuxième chapitre** : Une description détaillée des méthodes expérimentales et du matériel utilisé.
- **Troisième chapitre** : Présentation et analyse des résultats obtenus via les techniques d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats et perspectives de cette recherche.

Chapitre 01 : Revue bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'oxyde de zinc et la classification des colorants provenant des rejets industriels, en soulignant leur toxicité. Nous avons également décrit les différentes méthodes de traitement de ces colorants. En outre, nous avons introduit le concept d'adsorption, défini comme un phénomène qui se produit principalement à la surface des matériaux. Une distinction claire a été faite entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons détaillé le mécanisme d'adsorption, en mettant en avant les divers facteurs qui peuvent l'influencer. Enfin, nous avons présenté les procédés d'oxydation avancée, tant en phase hétérogène qu'homogène.

I. L'oxyde de zinc

I.1. Généralités

L'oxyde de zinc est un composé qui a fait l'objet de nombreuses études depuis 1935. Il est connu à l'état naturel sous le nom de zincite, un minéral découvert par Bruce Franklin en 1810. Ce composé peut également être synthétisé sous forme massive. Pendant de nombreuses années, il a trouvé diverses applications dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et cosmétique .[2]

Il est largement employé en médecine pour ses propriétés antibactériennes reconnues .De plus, ses cristaux peuvent adopter de nombreuses formes telles que des aiguilles ou des paillettes. Il fait partie des TCOs (oxydes transparents et conducteurs), qui sont des matériaux semi-conducteurs à structure cristalline de type wurtzite et possèdent un large gap. Ces oxydes sont transparents dans le visible et le proche infrarouge, et peuvent présenter une très bonne conductivité lorsqu'ils s'écartent de leur stœchiométrie. Sa couleur varie en fonction des impuretés qu'il contient ainsi que de son écart à la stœchiométrie. À l'état de poudre, l'oxyde de zinc est inodore et de couleur blanc cassé à jaune pâle. Il n'est ni combustible ni explosif en cas d'incendie, et est également inerte vis-à-vis du corps humain. Toutefois, l'inhalation de grandes quantités peut provoquer des troubles respiratoires. Sur le plan technologique, la forme nanométrique de ce matériau suscite un fort intérêt depuis deux décennies. À cette échelle, ses propriétés biologiques, chimiques, mécaniques, magnétiques, piézoélectriques, électroniques et surtout optiques justifient un engouement tant fondamental qu'applicatif.

I.2. Structure de l'oxyde de zinc

Le ZnO (oxyde de zinc) peut cristalliser selon trois structures principales : la wurtzite hexagonale, la structure cubique zinc-blende et une forme cubique de type sel gemme (NaCl),

cette dernière étant rarement observée. Parmi elles, la structure wurtzite est la plus stable thermodynamiquement dans des conditions normales. La phase zinc-blende est quant à elle métastable et ne peut être obtenue que par croissance épitaxiale sur des substrats à symétrie cubique. Enfin, la structure de type sel gemme n'est généralement stable qu'à très haute pression, de l'ordre de 2 GPa [3].



(a)



(b)

Figure 1 : Oxyde de zinc sous forme naturelle(a), poudre de l'oxyde de zinc (b).

I.3. Les propriétés biologiques

➤ Propriétés cristallographiques de ZnO :

La majorité des composés binaires semi-conducteurs du groupe II-VI cristallisent selon l'une des deux structures suivantes : la structure cubique blende ou la structure hexagonale wurtzite. Dans ces deux types de structures, chaque anion est entouré de quatre cations disposés aux sommets d'un tétraèdre, et réciproquement. Le ZnO (oxyde de zinc), un semi-conducteur du groupe II-VI, présente trois formes allotropiques, illustrées à la figure 2 : La structure wurtzite (B4), de phase hexagonale, appartenant à la classe de symétrie 6mm, La structure blende (B3), de phase cubique, Et la structure RockSalt (B1), également de phase cubique.

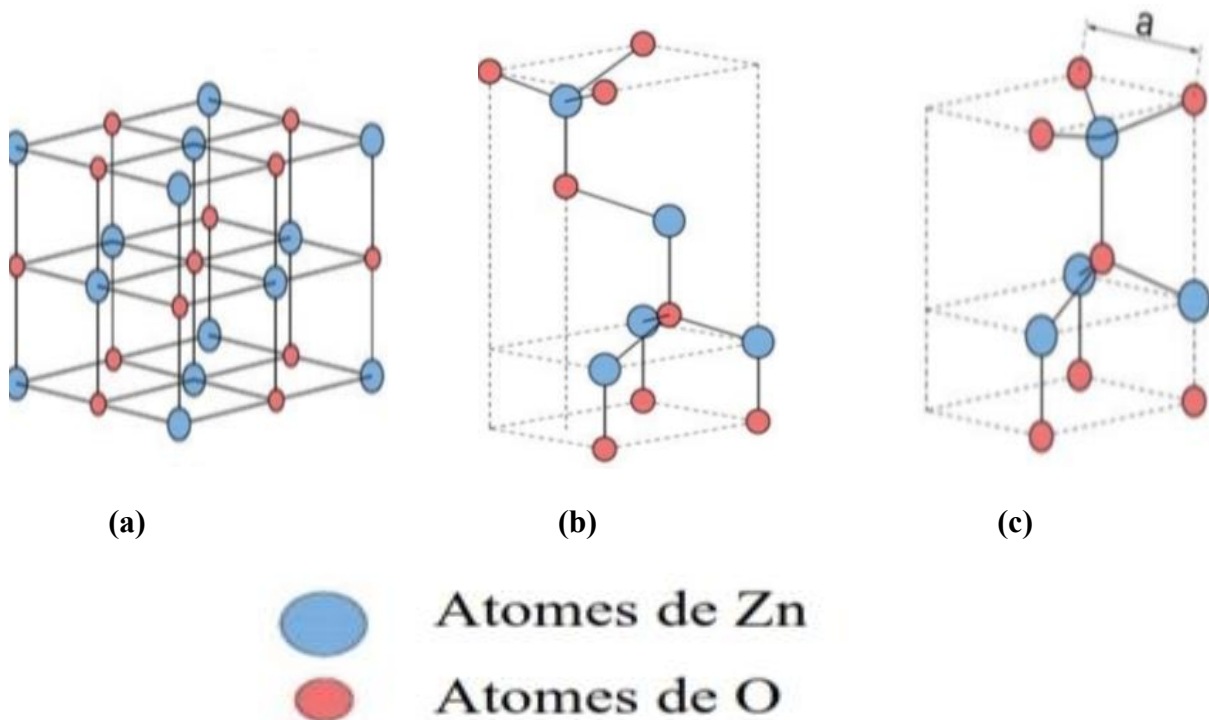


Figure 2 : Structure cristallines de ZnO (a) roscksalt,(b) zinc blende et (c) würtzite .

La structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO) est similaire à celle des composés du groupe II-IV, adoptant une structure hexagonale compacte de type würtzite. Dans des conditions ambiantes, cette phase est thermodynamiquement stable. La structure blende du ZnO ne peut être stabilisée que par croissance épitaxiale sur des substrats cubiques. En revanche, la structure de type Rocksalt (semblable à celle du chlorure de sodium, NaCl) peut être obtenue sous haute pression, typiquement aux alentours de 9 GPa. Par ailleurs, la structure hexagonale illustrée dans la figure 03 présente les paramètres de maille suivants : $a = 0,3250 \text{ nm}$ et $c = 0,5207 \text{ nm}$, selon la carte JCPDS (n°36-1451). [4]

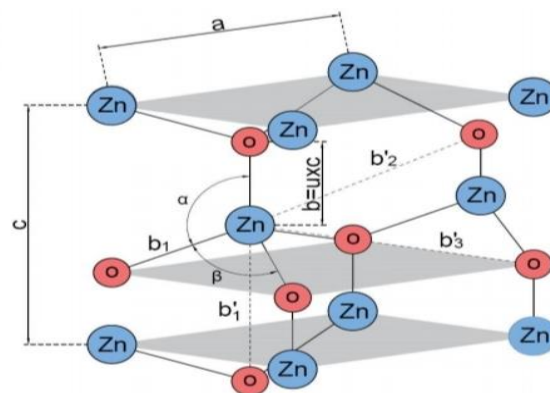


Figure 3 : Représentation schématique d'une structure würtzite de ZnO avec les constantes du réseau a et c .

➤ Propriétés luminescentes :

Sous l'effet de faisceaux d'électrons, l'oxyde de zinc (ZnO) émet de la lumière dans l'ultraviolet, autour de 390 nm. Lorsque des atomes de zinc occupent des positions interstitielles en faible quantité, cette luminescence devient verte. Une augmentation de cette concentration entraîne une évolution progressive de l'émission, passant du bleu-vert jusqu'au rouge.

Les études menées sur la photoluminescence et les propriétés photoconductrices du ZnO révèlent la présence de quatre principaux types de défauts dans le réseau cristallin :

- Des atomes de zinc en position interstitielle,
- Des déformations du réseau dues à des contraintes de surface,
- Des substitutions d'atomes d'oxygène ou de zinc par des éléments de plus petite taille,
- Des substitutions par des atomes de taille plus grande.

Le ZnO présente également un comportement photoconducteur lorsqu'il est excité par un rayonnement de longueur d'onde suffisante, de l'ordre de 700 nm[5]. Faiblement dopé, il peut être exploité pour ses propriétés de luminescence. Lorsqu'il est soumis à un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou à un bombardement d'électrons, il émet des photons, un phénomène correspondant à la luminescence.

Selon les conditions de fabrication et les traitements postérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées, s'étendant de l'ultraviolet proche (350 nm) jusqu'au visible, notamment une émission verte autour de 550 nm.

➤ Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur, piézoélectrique et photoconducteur. Sa conductivité électrique résulte de la présence de défauts intrinsèques et extrinsèques. Dans le ZnO pur, la conductivité est principalement attribuée à des défauts tels que les atomes de zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène. En revanche, l'adsorption de molécules d'oxygène (O_2) en surface réduit cette conductivité. Celle-ci varie également en fonction de la concentration en impuretés. Par ailleurs, en raison de sa large bande interdite, le ZnO présente un comportement proche de celui d'un isolant. Toutefois, le dopage du ZnO permet d'améliorer ses propriétés électriques grâce à l'introduction de défauts extrinsèques [6].

➤ **Propriétés chimiques :**

La réactivité de l'oxyde de zinc dépend davantage de son mode de préparation que d'une modification de son réseau cristallin[7]. On distingue trois domaines de température, chacun associé à des propriétés chimiques spécifiques :

- **Au-dessus de 1000 °C :** les défauts du réseau cristallin peuvent migrer de la surface vers l'intérieur du cristal, permettant ainsi aux réactions chimiques d'atteindre un équilibre thermodynamique.
- **Entre 600 °C et 1000 °C :** les défauts restent localisés à la surface, ce qui rend les réactions chimiques uniquement superficielles et réversibles.
- **En dessous de 600 °C :** l'activité chimique de l'oxyde de zinc est figée, c'est-à-dire que les réactions sont pratiquement bloquées.

L'oxyde de zinc est soluble dans la plupart des acides minéraux et se dissout également dans les bases en formant des ions zincates $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. En revanche, il reste insoluble dans l'ammoniac liquide et dans le sulfure d'anhydride liquide.

➤ **Propriétés catalytiques :**

Les semi-conducteurs sont généralement d'excellents catalyseurs pour des réactions telles que l'oxydation, la déshydrogénation et la désulfuration. Parmi eux, l'oxyde de zinc (ZnO) se distingue comme catalyseur photochimique dans de nombreuses réactions. Il est notamment utilisé comme piège ou capteur chimique pour divers gaz tels que le H_2S , le CO_2 , le H_2 et le CH_4 . En suspension dans l'eau, le ZnO peut agir comme catalyseur photochimique dans plusieurs processus : oxydation de l'oxygène en ozone, transformation de l'ammoniaque en nitrate, réduction du bleu de méthylène, synthèse du peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'oxydation de composés phénoliques. Par ailleurs, des couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt du cuivre[8].

➤ **Propriétés magnétiques :**

Les couches minces de ZnO dopé avec des métaux de transition font actuellement l'objet de nombreuses études dans le cadre des recherches sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)[9]. L'objectif principal est d'obtenir un DMS ferromagnétique présentant une température de Curie supérieure à la température ambiante. Les métaux de transition sont les dopants les plus prometteurs pour améliorer les propriétés magnétiques du ZnO. Il a été démontré que la plupart d'entre eux peuvent être intégrés à la matrice du ZnO en proportions

relativement élevées (de 5 % à 40 %, selon l'ion inséré). Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice de ZnO par ablation laser a permis d'observer un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante. En revanche, des couches dopées au magnésium (Mg) ont révélé un fort couplage antiferromagnétique.

I.4. Les propriétés biologiques du ZnO dopée

Le dopage du ZnO est une méthode couramment utilisée pour améliorer sa conductivité. Cette technique permet, en fonction du type de dopant introduit, d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres[10]. En effet, selon l'état de valence du dopant et la nature des sites (substitutionnels ou interstitiels) qu'il occupe dans la matrice du ZnO, la conductivité du matériau peut être de type n ou type p.

D'après la littérature, il est possible de doper le ZnO avec différents éléments métalliques, choisis selon les propriétés physiques recherchées :

Pour les propriétés optoélectroniques : aluminium (Al), indium (In), gallium (Ga), molybdène (Mo), europium (Eu), erbium (Er), ytterbium (Yb), etc.

Pour les propriétés magnétiques : cuivre (Cu), fer (Fe), cobalt (Co), manganèse (Mn), etc.

I.5. Caractérisation de l'oxyde de zinc

➤ Activités antibactérien et antifongique :

Les nanomatériaux suscitent un intérêt croissant en tant qu'agents antibactériens, en raison de leur fort potentiel à surmonter les limites des désinfectants traditionnels, dont l'efficacité peut parfois s'avérer insuffisante.

Parmi les nanomatériaux antimicrobiens actuellement explorés — notamment les métaux et les oxydes métalliques — on observe une grande variété de propriétés, à la fois intrinsèques et modifiées, en lien avec leur composition chimique.

Parmi eux, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) se distinguent comme l'un des agents antimicrobiens les plus prometteurs, notamment grâce à leurs remarquables propriétés antifongiques. Elles ont démontré une activité antimicrobienne et antifongique étendue contre de nombreux micro-organismes. Plus précisément, les nanoparticules de ZnO se sont avérées efficaces pour inhiber la croissance de souches telles que *Staphylococcus aureus*, qu'elles soient sensibles (MSSA) ou résistantes à la méthicilline (MRSA), ainsi que *Staphylococcus epidermidis* résistant à la méthicilline (MRSE), ce qui en fait de puissants agents bactéricides [11].

➤ **Mécanismes d'action de l'oxyde de zinc :**

Plusieurs mécanismes expliquant l'action antibactérienne et antifongique des nanoparticules de ZnO ont été proposés dans la littérature. Toutefois, il a été rapporté que ces nanoparticules endommagent d'abord la membrane cellulaire avant d'y pénétrer.

Les nanoparticules (NPs) de ZnO exercent leur effet antimicrobien et antifongique selon deux mécanismes principaux : elles se lient aux membranes cellulaires, perturbent leur potentiel et leur intégrité, et induisent la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS)[12].

Les ROS sont constitués d'oxydants à vie courte, tels que les radicaux superoxydes (O_2^-), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyles ($OH^\cdot$) et l'oxygène singulet ($O_2^\cdot$). En raison de la haute réactivité de ces espèces, les ROS peuvent endommager le peptidoglycane et les membranes cellulaires, l'ADN, l'ARNm, les ribosomes et les protéines. Les ROS peuvent également inhiber la transcription, la traduction, l'activité enzymatique et la chaîne de transport d'électrons. Certains NPs d'oxydes métalliques reposent sur la génération de ROS en tant que mécanisme principal de toxicité [11].

La fixation des NPs sur la membrane cellulaire constitue une étape cruciale dans l'action antibactérienne et antifongique du ZnO. Toutefois, les mécanismes exacts de cette fixation restent encore partiellement élucidés. Le consensus actuel suggère que cette interaction repose principalement sur des forces électrostatiques entre les NPs de ZnO et la membrane cellulaire.

Une fois attachées à la membrane bactérienne ou fongique, les NPs de ZnO provoquent la formation de « piqûres » dans la structure membranaire en raison de la production de ROS, ce qui entraîne des dommages irréversibles à la paroi cellulaire. La génération de ROS est fortement influencée par la taille, la surface spécifique et la cristallinité des particules : plus la surface spécifique est élevée, et plus la taille et la cristallinité sont faibles, plus l'activité antimicrobienne et antifongique du ZnO est importante.

En tant que semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV), le ZnO est sensible aux courtes longueurs d'onde [8]. Sous exposition lumineuse, des paires électron-trou se forment à la surface du ZnO. Ces trous peuvent dissocier les molécules d'eau, générant ainsi des ROS tels que les ions hydroxyle ($OH^\cdot$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions superoxyde (O_2^{2-}). Ce processus est lié aux caractéristiques structurelles du ZnO : une forte densité de défauts de surface réduit la cristallinité mais augmente la surface spécifique, favorisant ainsi une production de ROS plus rapide et efficace lorsqu'exposé à la lumière.

Le peroxyde d'hydrogène formé peut pénétrer dans les cellules procaryotes, altérant leur métabolisme. Par ailleurs, la peroxydation des lipides membranaires peut compromettre l'intégrité de la membrane, facilitant la lyse cellulaire.

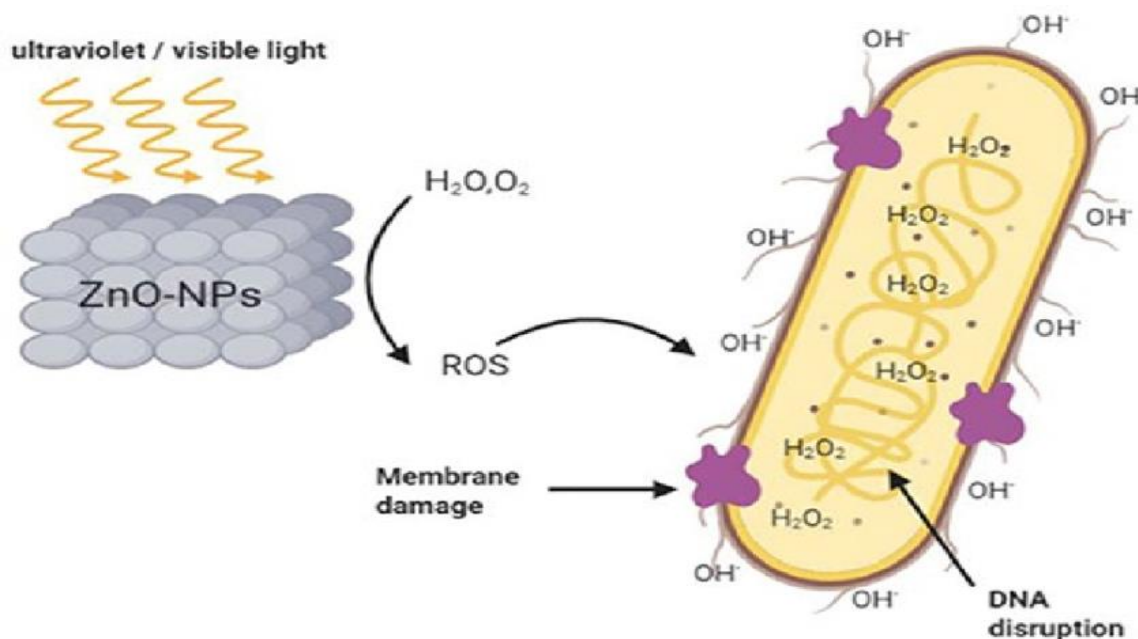


Figure 4 : Mécanisme de ROS.

I.6. Applications des nanoparticules d'oxyde de ZnO

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) attirent de plus en plus l'attention dans des secteurs variés tels que l'agriculture, la médecine, l'emballage alimentaire et les cosmétiques, en raison de leurs propriétés industrielle, électrique, anticancéreuses, antibactériennes, antioxydantes, antidiabétiques et anti-inflammatoires [13].

- **Applications industrielles :** L'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines industriels. Grâce à sa blancheur et à son pouvoir couvrant, il sert de pigment dans les peintures, les encres, les plastiques et les produits cosmétiques. Il entre également dans la composition des crèmes et lotions solaires en tant qu'agent de protection contre les rayons UV.
- **Applications électriques :** En raison de ses caractéristiques de semi-conducteur, l'oxyde de zinc est utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs de gaz et les cellules solaires.
- **Activité antibactérienne :** ZnONPs présentent une activité antibactérienne notable grâce à leurs propriétés exceptionnelles, telles qu'une grande surface spécifique et une efficacité prouvée contre un large éventail de micro-organismes pathogènes.

- **Agent antidiabétique :** Le zinc joue un rôle crucial dans le maintien de la structure de l'insuline et dans la régulation de sa sécrétion par les cellules pancréatiques. Il participe également aux processus de synthèse, de stockage et de libération de cette hormone. Dans cette perspective, des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été mises au point et étudiées pour leur potentiel antidiabétique, représentant ainsi une nouvelle voie d'administration du zinc.
- **Anti-inflammatoires :** En raison de leurs propriétés biologiques, les ions zinc ont suscité un vif intérêt, notamment pour les effets anti-inflammatoires des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) depuis leur apparition. Des études ont montré que les nanoparticules de ZnO de petite taille exercent une action notable dans la diminution de l'inflammation cutanée, en particulier dans des modèles expérimentaux de la maladie d'Alzheimer.
- **Activités anticancéreuses :** La chimiothérapie, la radiothérapie et la chirurgie sont des approches couramment utilisées depuis plusieurs décennies pour traiter le cancer. Bien qu'efficaces en théorie pour éliminer les cellules cancéreuses, ces traitements s'accompagnent souvent d'effets secondaires importants. En revanche, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONP) ont montré la capacité d'induire la mort des cellules malignes sans exercer de cytotoxicité sur les cellules saines[14].

II. Les colorants

II.1. Généralités

L'homme vit dans un monde où tout est coloré, ses vêtements, ses aliments, ses produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin a découvert la première matière colorante synthétique qu'il l'appela « mauve » et ce en essayant de trouver un remède contre la malaria. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [15].

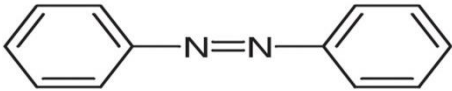
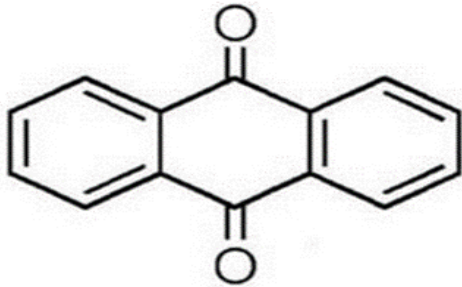
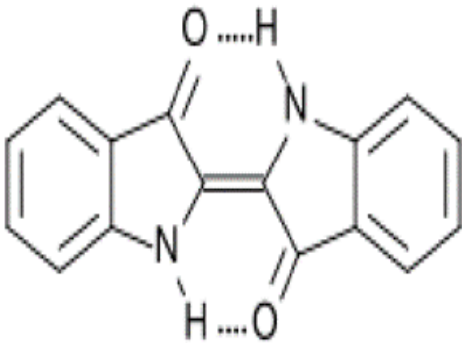
Un colorant doit non seulement avoir sa couleur propre, mais aussi la capacité à teindre. C'est justement cette propriété due à l'affinité entre la teinture et la fibre qui est à l'origine des difficultés rencontrées lors du traitement. Naturellement, un colorant synthétique doit répondre à certains critères dans le but de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels il est appliqué : résistance à l'abrasion ; stabilité photolytique des couleurs ; résistance à l'oxydation chimique notamment les détergents, et aux attaques microbiennes. Ces caractéristiques lui confèrent une grande persistance dans l'environnement et le rend difficilement biodégradable. Les molécules colorantes, connues aussi sous le nom de chromogènes, se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion [16].

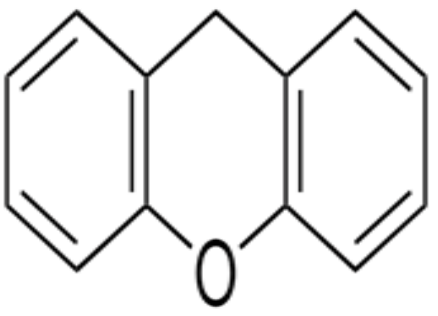
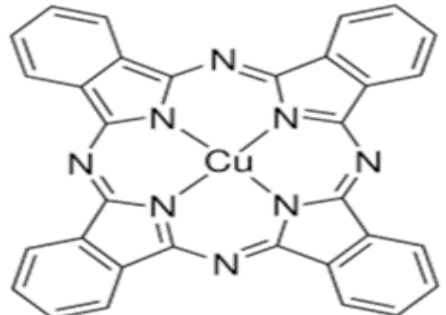
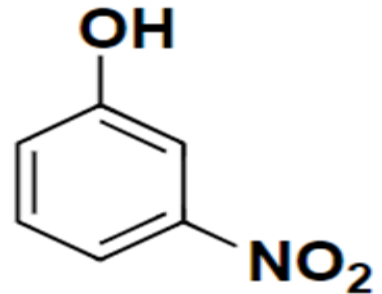
II.2. Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon deux grands systèmes : Classification chimique, qui repose sur la structure moléculaire du colorant et, plus précisément, sur la nature de son groupe chromophore ; Classification tinctoriale, définie par le mode d'utilisation et d'application de la couleur, lui-même déterminé par le groupe auxochrome [17].

➤ Classification chimique :

Tableau 1 : Classification chimique des colorants.

Type	Description	Structure chimique de base
Les colorants azoïques	Les colorants azoïques se distinguent par la présence, dans leur structure moléculaire, d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ils constituent aujourd'hui la catégorie de colorants la plus utilisée, représentant plus de 50 % de la production mondiale de substances colorantes[18].	
Les Colorants anthraquinoniques	Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyauquinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. [15].	
Les Colorants indigoïdes	Tiennent leur nom de l'indigo, dont ils sont dérivés. Les variantes contenant du sélénium, du soufre ou de l'oxygène induisent des déplacements hypsochromes marqués, produisant des teintes allant de l'orange au turquoise [19].	

Les Colorants xanthènes	Le composé le plus connu de cette famille est la fluorescéine, caractérisée par une fluorescence intense. Bien qu'ils soient peu utilisés comme teintures, leur efficacité en tant que marqueurs — notamment lors d'accidents maritimes ou pour tracer l'écoulement des eaux souterraines — est bien reconnue [20].	
Les colorants Phtalocyanines	Les colorants phtalocyanines « possèdent une structure chimique complexe centrée autour d'un atome métallique, généralement du cuivre. Ils sont synthétisés à partir du dicyanobenzène, réagi en présence d'un halogénure de métal tel que le cuivre, le nickel, le cobalt ou le platine. »[21]	
Les Colorants nitrés et nitrosés	Ces colorants appartiennent à une catégorie restreinte et relativement ancienne. Ils continuent d'être utilisés aujourd'hui, principalement en raison de leur faible coût, attribuable à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci se distingue par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons, tel qu'un hydroxyle ou un groupe aminé [22].	

➤ **Classification selon le domaine d'application :**

La classification chimique est utile pour le fabricant de colorants, tandis que le teinturier privilégie un classement selon les domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe aux chromes.

a) Les colorants à mordant :

Les mordants les plus couramment employés sont les dichromates ou des complexes à base de chrome. Ils servent à teindre divers matériaux comme la laine, le cuir, la soie, le papier ou encore certaines fibres cellulosiques modifiées. La majorité de ces colorants, appartenant aux familles des azoïques ou des triphénylméthanes, sont solubles et nécessitent une étape de mordantage. Ce traitement permet leur fixation sur les fibres textiles grâce à la formation de complexes avec des oxydes métalliques tels que ceux de l'aluminium, du fer, du cobalt ou du chrome [23].

b) Les colorants acides ou anioniques :

Ils contiennent un groupe chromophore, qui donne la couleur, ainsi que un ou plusieurs groupes sulfonates, qui assurent leur solubilité dans l'eau [24].

c) Les colorants basiques ou cationiques :

Ils se distinguent par l'intensité vive de leurs teintes. Toutefois, leur faible résistance à la lumière limite leur utilisation pour la teinture des fibres naturelles. En revanche, ils offrent une excellente solidité des couleurs lorsqu'ils sont appliqués sur des fibres synthétiques, comme les fibres acryliques [25].

d) Les colorants métallifères :

Les colorants métallifères sont des complexes chimiques stables comportant un atome de métal (comme le chrome, le nickel ou le cobalt). Ce métal peut se lier soit à une seule molécule de colorant (complexe 1/1), comme dans le cas du bleu acide 158, soit à deux molécules de colorant (complexe 1/2), comme le noir acide 60. La majorité de ces colorants sont des composés azoïques, bien que certains appartiennent à la famille des phtalocyanines. Ils sont principalement utilisés pour teindre des fibres comme la laine, la soie et le polyamide, offrant des couleurs d'une grande solidité.[26]

e) Les colorants directs :

Les colorants directs sont des substances solubles dans l'eau qui possèdent une forte affinité pour les fibres cellulosiques, en raison de leur structure linéaire et de la disposition coplanaire de leurs noyaux aromatiques. Par exemple, le rouge Congo peut teindre le coton sans nécessiter l'usage d'un mordant. Ces colorants offrent une large gamme de teintes et sont simples à appliquer. Toutefois, leur principal inconvénient est leur faible résistance au lavage.

f) Les colorants au soufre :

Ces colorants, insolubles dans l'eau, sont produits par la fusion de composés aminés ou phénoliques en présence de soufre ou de sulfures. Pour les utiliser en teinture, ils doivent d'abord être réduits en leuco-dérivés, formes solubles ayant une affinité pour les fibres. Une fois la teinture réalisée, le colorant est ré-oxydé pour redevenir insoluble, ce qui le fixe durablement à l'intérieur de la fibre. [27].

g) Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés :

Le terme « cuve » continue d'être utilisé pour désigner une catégorie de colorants qui partagent la particularité d'être insolubles dans l'eau, mais qui peuvent devenir solubles grâce à une réduction chimique, donnant lieu à des leuco-dérivés ayant une affinité pour les fibres textiles. Bien qu'ils présentent des similitudes avec les colorants au soufre, les colorants de cuve s'en distinguent par leur structure chimique clairement définie. [28].

h) Les colorants réactifs :

Sont des colorants possédant : Un chromophore, qui donne la couleur. Une fonction réactive, qui forme une liaison covalente avec la fibre (ce qui assure une bonne solidité de la teinture). Types principaux (environ 80 %) : Azoïques Métallifères Moins fréquemment : anthraquinoniques et phtalocyanines (particulièrement pour les couleurs bleues et vertes).

i) Les colorants azoïques insolubles :

Ils sont formés par des réactions de diazotation suivies de copulation. Ces colorants permettent d'obtenir, sur les fibres cellulosiques, des teintes vives et résistantes [29].

j) Les colorants dispersés :

Ces colorants, appelés colorants dispersés en raison de leur faible solubilité dans l'eau, sont appliqués en suspension aqueuse sous forme de fines particules plutôt que dissous. Ils appartiennent généralement aux classes chimiques des azoïques ou nitrosés (offrant des teintes

allant du jaune au rouge), des anthraquinoniques (produisant des bleus et des verts), ou des métallifères (disponibles dans une large gamme de couleurs) [30].

k) Les pigments :

Les pigments, des molécules insolubles et sans affinité pour les fibres textiles, nécessitent un liant pour adhérer à leur surface. Principalement utilisés en impression textile et parfois en teinture, ils peuvent être d'origine minérale (noir de fumée, blanc de zinc) ou organique (souvent des colorants azoïques pour le jaune, l'orange et le rouge, ou des phtalocyanines pour le bleu et le vert) [31].

II.3. Pollution des eaux :

L'industrie textile consomme d'importants volumes d'eau, ce qui entraîne le rejet massif de colorants dans l'environnement. On estime que 15 à 20 % de la production mondiale de colorants se retrouve dans la nature. Cette pollution, particulièrement fréquente, constitue un enjeu majeur, notamment dans les pays en développement où les moyens d'intégrer des pratiques durables restent limités.

En réponse aux exigences socioéconomiques, l'industrie a tendance à produire des colorants toujours plus stables, ce qui complique leur élimination des eaux usées. Les effluents contenant ces substances nécessitent donc des traitements spécifiques, en raison de leur fort impact sur les milieux aquatiques. La biodégradation des colorants est difficile en milieu aérobie à cause de la complexité de leurs structures chimiques, souvent composées de cycles aromatiques. En milieu anaérobie, les colorants azoïques peuvent être transformés en sous-produits cancérogènes, tels que le phénol, utilisé comme matière première dans leur fabrication, et régulièrement retrouvé dans les rejets industriels.

En raison de leur toxicité élevée, les composés phénoliques sont particulièrement préoccupants en matière de pollution des eaux. De plus, les traitements conventionnels — comme l'adsorption sur charbon actif, les procédés membranaires, la coagulation-floculation ou encore les oxydations chimiques — posent souvent problème : ils transfèrent la pollution vers une autre phase (par exemple sous forme de boues concentrées en colorants) ou nécessitent des procédés de régénération coûteux. L'ozonation et la chloration peuvent être utilisées pour détruire les colorants, mais l'ozonation reste onéreuse et la chloration ne diminue pas la charge en carbone des effluents.

En Algérie, l'usage de colorants synthétiques dans les secteurs du textile et du papier a un impact significatif sur la qualité des eaux usées, souvent réutilisées à des fins agricoles. Les

procédés classiques de traitement (biologiques, adsorption, osmose inverse...) s'avèrent inadaptés face à des normes environnementales de plus en plus strictes, et la présence de ces substances dans les rejets soulève de réels problèmes de santé publique[32].

II.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux :

Même à des concentrations très faibles (inférieures à 1 mg/L), de nombreux colorants restent visibles dans l'eau. Leur présence contribue ainsi de manière significative à la pollution, en générant de grandes quantités d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces effluents dans l'environnement constitue une source importante de pollution, favorise l'eutrophisation et altère l'aspect esthétique des milieux aquatiques. De plus, ces substances peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, ce qui représente un risque de bioaccumulation pouvant affecter la santé humaine par le biais de la chaîne alimentaire.

II.5. Bioaccumulation :

Lorsqu'un organisme ne possède pas de mécanismes efficaces pour empêcher l'absorption d'une substance ou pour l'éliminer après son absorption, celle-ci tend à s'accumuler dans son organisme. Ce phénomène, appelé bioaccumulation, peut entraîner une concentration croissante de substances toxiques au fil de la chaîne alimentaire[32]. Ainsi, les espèces situées au sommet de cette chaîne, comme l'être humain, peuvent être exposées à des niveaux de toxines jusqu'à cent mille fois supérieurs à ceux présents initialement dans l'eau.

II.6. Toxicité des colorants :

Par définition, la toxicité désigne la capacité d'une substance à induire des effets nocifs sur toute forme de vie, qu'il s'agisse d'un être humain, d'une bactérie, d'une plante ou même d'une partie spécifique de ces organismes, comme le foie. Une étude toxicologique porte sur une substance ou sur les facteurs externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, ainsi que sur leurs tissus, cellules ou organites. En fonction de la dose, on distingue trois types de toxicité :

- Toxicité aiguë
- Toxicité sub-aiguë
- Toxicité chronique ou à long terme.

Le principal indicateur quantitatif utilisé pour mesurer la toxicité est la dose létale 50 (DL50), qui correspond à la quantité de substance nécessaire pour provoquer la mort de 50 % des organismes dans un échantillon. Elle est exprimée en milligrammes de matière active par

kilogramme de biomasse. Le tableau 02 présente les différentes catégories de toxicité en fonction de la DL50. Une étude menée sur le lien entre les DL50 et les classifications chimiques et tinctoriales des colorants révèle que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques[32].

Tableau 2 : Principales classes de toxicité ; échelle de Gosselin

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Super toxique
De 5 à 50 mg/kg	Extrêmement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Très toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Modérément toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Légèrement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Très peu toxique

Les recherches sur les colorants commerciaux ont montré que les colorants basiques, en particulier ceux issus de la famille du triphénylméthane, sont particulièrement toxiques pour les algues. Cette toxicité a été confirmée par des tests de mortalité réalisés sur des poissons, comprenant l'analyse de 3000 colorants commerciaux, parmi lesquels les colorants basiques se sont révélés être les plus dangereux. De plus, les poissons semblent également assez sensibles aux colorants acides. En ce qui concerne les essais sur les rats, les résultats indiquent que seulement 1 % des 4461 colorants commerciaux ont des valeurs de DL50 inférieures à 250 mg/kg, soit un poids corporel relativement faible. Cela suggère que le risque de mortalité humaine dû à la toxicité aiguë des colorants est très faible. Toutefois, il demeure important d'informer le public sur l'utilisation de certains colorants, car certains peuvent induire des réactions allergiques et dermatologiques, entre autres.

En revanche la toxicité des amines aromatiques est fortement influencée par la configuration spatiale de leurs molécules, notamment par la position des groupes aminés. À titre d'exemple, le 2-naphtylamine est reconnu pour ses propriétés cancérigènes, tandis que le 1-naphtylamine présente une toxicité bien moins marquée. La toxicité des colorants azoïques dépend également

de la nature et de la position des groupes substituants. Elle est renforcée par la présence de groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes, en particulier le chlore (Cl). En revanche, des groupes carboxyles ou sulfonates ont tendance à réduire cette toxicité. Des recherches sur l'effet mutagène et cancérigène des amines aromatiques sulfonées ont révélé qu'elles ont un effet génotoxique et cancérigène minimal ou nul, contrairement à leurs homologues non sulfonés. En tenant compte de ces observations, il est évident que les colorants, en particulier les azoïques, devraient être limités dans notre environnement[32].

II.7. Législation sur l'environnement :

La législation relative aux rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte, et la Tunisie a adopté une réglementation spécifique (NT n° 06-141 2006) concernant les rejets d'effluents dans les milieux hydriques. En réponse à la pollution, plusieurs pratiques environnementales ont été mises en place dans les entreprises du secteur textile algérien pour prévenir la pollution. Ainsi, 10 % des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5 % disposent de laboratoires automatiques de couleurs, 40 % mettent en œuvre des systèmes visant à prévenir la génération de produits périmés, et 50 % assurent un entretien préventif de leurs installations[32].

II.8. Procédés de traitement des eaux coloré :

a. Méthode physiques :

➤ Filtration sur membrane :

Est une méthode permettant de séparer des particules, molécules ou ions entre deux milieux. Elle repose sur l'utilisation d'une membrane fine, d'une épaisseur allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns, capable de retenir ou de laisser passer sélectivement certaines substances. Cette séparation est rendue possible par une force motrice telle qu'un gradient de pression, de concentration, de température ou un champ électrique, qui provoque un transfert par convection ou diffusion. Le type de membrane utilisée dépend fortement de l'application, notamment dans le domaine du traitement de l'eau. On distingue les membranes poreuses — comme la microfiltration (pores de 0,05 à 10 μm), l'ultrafiltration (1 à 100 nm) et la nanofiltration (1 à 2 nm) —, les membranes denses utilisées en osmose inverse, ainsi que les membranes échangeuses d'ions. L'osmose inverse est couramment employée pour dessaler l'eau de mer ou produire de l'eau ultra-pure. Les autres procédés membranaires sont généralement associés à des traitements complémentaires (biologiques ou chimiques), agissant en amont ou en aval dans les systèmes de dépollution[33].

➤ **Adsorption (sur charbon actif) :**

Le charbon actif est le matériau le plus couramment utilisé pour l'adsorption des colorants, bien que d'autres matériaux puissent également être efficaces. Différents types de charbons, issus de diverses origines, ont montré de bonnes performances en matière d'adsorption des colorants. Les charbons actifs disponibles dans le commerce, généralement utilisés pour le traitement des eaux usées, possèdent une surface spécifique comprise entre 600 et 1200 m²/g. Ils sont capables d'adsorber une large gamme de molécules organiques, notamment les colorants. En revanche, les composés les moins bien retenus sont les substances polaires non aromatiques ou les petites molécules linéaires à faible masse molaire, comme les alcools simples ou les acides organiques légers. La principale limite de cette méthode est qu'elle ne détruit pas les polluants : ceux-ci sont simplement fixés sur le charbon actif, qui doit ensuite être régénéré. Par ailleurs, le coût élevé du charbon actif constitue un autre inconvénient[34] .

b. Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement utilisées lorsque les traitements biologiques ne donnent pas de résultats satisfaisants[35]. Elles peuvent intervenir comme étape de prétraitement pour améliorer l'efficacité des procédés biologiques. Ces méthodes sont particulièrement adaptées au traitement des eaux usées contenant des polluants toxiques ou non biodégradables, ou présentant des concentrations élevées que les procédés classiques ne parviennent pas à transformer en composés moins nocifs ou biodégradables.

On distingue deux grandes catégories :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique,
- Les procédés d'oxydation avancée (POA).

Les procédés classiques reposent sur l'introduction d'un agent oxydant dans l'eau à traiter. Les principaux oxydants utilisés sont :

- Le chlore (Cl₂), oxydant de puissance moyenne, souvent utilisé pour la désinfection mais susceptible de générer des sous-produits halogénés cancérigènes.
- L'oxygène (O₂), oxydant modéré, fréquemment utilisé en raison de son coût raisonnable.
- Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), oxydant puissant souvent recommandé, utilisé seul ou avec catalyseur, mais peu efficace seul contre certains polluants organiques.

- L'ozone (O_3), oxydant très fort, mais instable et nécessitant une production sur site.

Cependant, l'utilisation de ces agents oxydants seuls ne permet pas toujours d'éliminer les polluants organiques persistants. C'est pourquoi les procédés d'oxydation avancée (POA) sont de plus en plus privilégiés. Ces procédés présentent l'avantage de fonctionner à température et pression ambiantes. De plus, ils peuvent être combinés avec des traitements biologiques, en amont ou en aval, pour faciliter la dégradation des composés toxiques réfractaires. Lorsqu'ils permettent de générer des produits intermédiaires plus facilement biodégradables, le couplage avec un traitement biologique devient particulièrement avantageux pour réduire les coûts globaux.

c. Méthodes biologiques :

Les méthodes biologiques de traitement des eaux reposent sur la dégradation des polluants organiques par l'action de micro-organismes[36]. Ces procédés se divisent en deux grandes catégories : Les traitements aérobies, réalisés en présence d'oxygène, Les traitements anaérobies, effectués en l'absence d'oxygène.

➤ Traitement aérobie :

Le traitement aérobie consiste à dégrader les polluants dans une unité biologique, généralement un bassin contenant des boues activées[37]. Ce bassin est peuplé de bactéries aérobies et d'autres micro-organismes qui transforment les matières organiques en boue. Idéalement, les composés organiques sont entièrement oxydés en dioxyde de carbone. Après cette étape, la boue est séparée des eaux traitées par sédimentation dans un décanteur. Une partie de cette boue est recyclée dans le système, tandis que l'excédent est éliminé après avoir été épaissi par pressage ou centrifugation.

➤ Traitement anaérobie :

Contrairement à la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques se réalise en absence d'oxygène, produisant du méthane, du dioxyde de carbone et de l'eau. Ce procédé est particulièrement adapté aux déchets riches en matières organiques, avec l'avantage que le méthane généré peut être valorisé comme source d'énergie thermique. Les conditions réductrices de ce traitement favorisent la décoloration des colorants azoïques par rupture des liaisons azo, ce qui détruit le groupe chromophore. Toutefois, la minéralisation complète des composés n'est pas possible, et la dégradation partielle peut entraîner la formation d'amines, souvent plus toxiques que les substances initiales, susceptibles de contaminer les sédiments et les nappes phréatiques. En outre, les méthodes biologiques classiques restent inefficaces face à

la majorité des colorants synthétiques, en raison de leur structure polyaromatique complexe et de leur forte résistance à la dégradation. Selon Venceslau[38], les procédés biologiques ne permettent de réduire la coloration que de 10 à 20 %.

Tableau 3 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques[39].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
coagulation – flocculation	- Al(OH)_3 - Ca(OH)_2 - FeCl_3 - Polyélectrolytes	- Equipement simple - Décoloration relativement rapide - Réduction significative de la DCO	- Formation des boues - Adjonction obligatoire de produits chimiques - Fonctionnement onéreux - Coagulants non réutilisables - Réduction spécifique de la couleur - Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membranes	- Osmose inverse - Nano filtration - Microfiltration - Ultrafiltration	- Utilisation simple et rapide - Pas d'addition de produits chimiques - Faible consommation énergétique - Réduction de la Couleur - Traitement de grands volumes	- Investissement important - Sélectif - Encrassement rapide des membranes par colmatage - Pré et post-traitements nécessaires

Adsorption	- Charbon actif - Silice	- Réduction efficace de la couleur - Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	- Investissements et coûts de fonctionnement élevés - Lent et limité en volume - Régénération onéreuse des Adsorbants.
Oxydation Chimique	- Ozone - Réactif de Fenton - Chloration	- Traitement de gros volumes - Diminution nette de la coloration - Décoloration rapide et efficace	- colorants solubles et insolubles - Opération simple - Oxydant puissant - Décoloration rapide et efficace - Investissements et coûts de fonctionnement élevés - Efficacité limitée pour certains colorants - Sous-produits d'oxydation inconnus - Coûts élevés - Sous-produits d'oxydation inconnus - Formation de sous-produits de chloration (trihalométhane cancérogènes)
Réduction chimique	- Chlorure d'étain - Hydrosulfite de sodium	- Décoloration rapide et efficace des azoïques.	- Formation d'amines aromatiques (toxiques) - Dégradation incomplète.

II.9. Traitement des eaux par adsorption :

II.9.1. Bref historique du phénomène d'adsorption :

Terme « adsorption » a été introduit pour la première fois en 1881 par Keyser, afin de distinguer ce phénomène de la simple condensation d'un gaz en surface. L'adsorption désigne spécifiquement le processus par lequel des molécules de gaz ou de solutés se fixent à la surface d'un solide, sans pénétrer dans sa masse[40].

Aujourd'hui, l'adsorption est largement reconnue comme une méthode essentielle pour la purification et la séparation de substances indésirables. Elle est couramment utilisée pour éliminer les polluants organiques, notamment les colorants, et joue un rôle important dans le traitement des eaux usées[15].

II.9.2. Généralité sur l'adsorption :

L'adsorption est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Elle repose sur la capacité de certains solides à retenir, à leur surface, des polluants tels que les colorants textiles. À ne pas confondre avec l'absorption, l'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des molécules, qu'elles soient en phase gazeuse ou liquide, se fixent sur la surface d'un matériau solide appelé adsorbant [41]. Ce phénomène peut être défini de plusieurs façons :

- Il s'agit d'un processus d'interface pouvant survenir entre un solide et un liquide.
- C'est un phénomène physico-chimique caractérisé par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles, comme liquide/solide ou gaz/solide. Dans ce contexte, on parle du couple adsorbat/adsorbant.
- Il peut également être décrit comme une méthode physique de séparation permettant l'élimination d'une substance présente en phase liquide ou gazeuse à l'aide d'un solide.
- Le phénomène inverse, appelé désorption, correspond à la rupture des liaisons ioniques entre les molécules ou ions et la surface de l'adsorbant, entraînant leur libération dans le milieu environnant.

II.9.3. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules d'un fluide se fixent à la surface d'un solide, entraînant une augmentation de leur concentration à cet endroit, sans pour autant altérer le volume du matériau poreux[42].

Ce processus, de nature physique et/ou chimique, se manifeste à l'interface de deux phases — qu'elles soient solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. La substance extraite de la phase fluide est appelée l'adsorbat, tandis que le solide sur lequel elle s'accumule est désigné comme l'adsorbant.

II.9.4. Le mécanisme d'adsorption :

Les différentes étapes du transfert de masse de l'adsorbat depuis la phase fluide jusqu'à la surface poreuse de l'adsorbant sont illustrées dans la **figure 5**. Elles comprennent :

- **Le transfert externe** : qui correspond au déplacement de l'adsorbat à travers la phase fluide jusqu'à proximité de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert s'effectue par convection ou diffusion, en fonction des conditions de mouvement du milieu ambiant [43].
- **La diffusion à travers la couche limite** : située entre la phase fluide et la surface externe de l'adsorbant.
- **Le transfert interne** : c'est-à-dire la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant.
- **L'adsorption proprement dite** : durant laquelle les molécules de l'adsorbat se fixent sur la surface interne de l'adsorbant.

La redistribution de l'adsorbat au sein de la phase fluide, des zones de forte concentration vers celles à faible concentration [44]

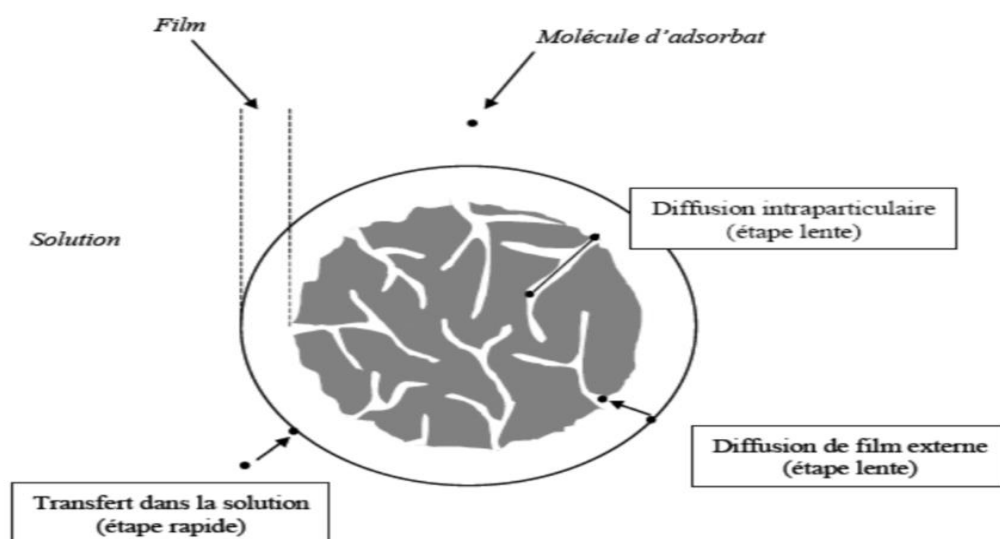


Figure 5 : Le mécanisme de l'adsorption.

II.9.5. Les différentes interactions entre les paramètres de l'adsorption :

L'adsorption met en jeu trois éléments principaux : l'adsorbant, l'adsorbat et le milieu de la solution, chacun possédant ses propres caractéristiques[45]. L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat est influencé par plusieurs paramètres, notamment :

- **La nature de l'adsorbant** : sa surface spécifique, sa porosité, sa charge de surface, et d'autres propriétés physico-chimiques qui déterminent sa capacité d'interaction avec les molécules adsorbées.
- **Les caractéristiques de l'adsorbat** : sa structure moléculaire, sa surface, son volume, la nature de ses groupements fonctionnels (polarité), ainsi que sa solubilité dans le solvant.
- **Le pKa de l'adsorbat et le pH du milieu** : ces facteurs déterminent l'état d'ionisation de la molécule, influençant ainsi son interaction avec l'adsorbant.
- **La température** : elle peut modifier à la fois la cinétique et l'équilibre de l'adsorption.
- **L'adsorption dans les systèmes multicomposants** : la sélectivité de l'adsorbant envers différents composés présents dans un même mélange entre en jeu, ce qui implique des phénomènes d'adsorption compétitive.

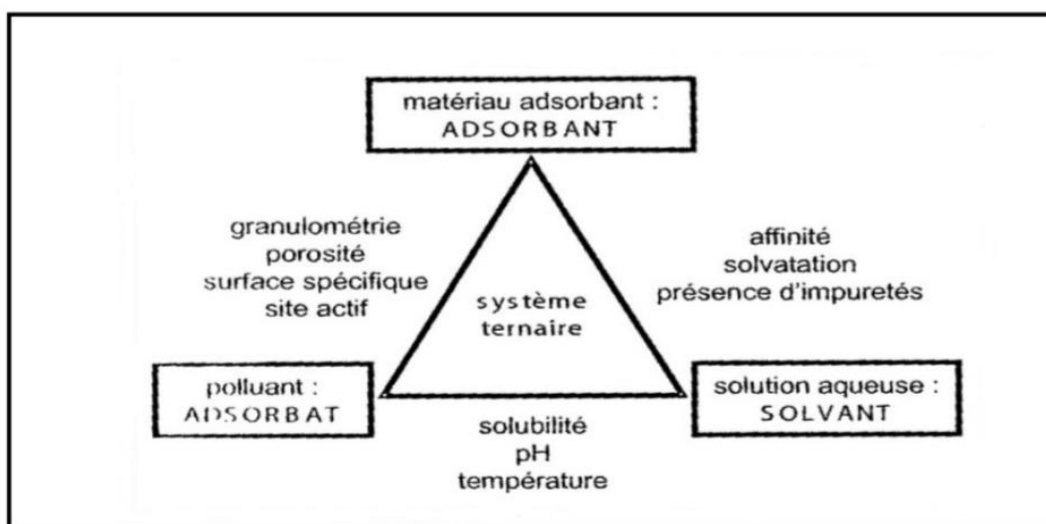


Figure 6 : Caractéristiques et paramètres intervenant dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant[46].

II.9.6. Les types d'adsorption :

➤ La physisorption :

La physisorption est due aux forces d'attraction de type van der Waals, qui sont des interactions physiques faibles entre les molécules. Elle ne provoque aucune modification chimique des substances adsorbées. La chaleur d'adsorption est faible, comparable à celle de la condensation. Ce processus est réversible, ne nécessite pas de conditions extrêmes de température ou de pression, et permet généralement l'adsorption en plusieurs couches [47].

➤ La chimisorption :

Ce phénomène découle d'une interaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant, impliquant la formation de liaisons covalentes ou ioniques. Cette interaction conduit à la création d'une nouvelle espèce chimique à la surface de l'adsorbant et se limite généralement à une seule couche (monocouche). Ce type d'adsorption est en général irréversible.

-La per sorption : C'est un cas particulier de la chimisorption où les molécules retenues dans le réseau cristallin de l'adsorbant jouent le rôle d'un tamis moléculaire [46]

L'adsorption physique permet de déterminer la surface spécifique d'un solide adsorbant, ainsi que la taille moyenne et la distribution de ses pores. Quant à la chimisorption, elle intervient fréquemment comme étape intermédiaire dans les réactions catalytiques. L'identification et l'étude du comportement des espèces chimisorbées sont essentielles pour comprendre les mécanismes de la catalyse hétérogène [48].

II.9.7. Facteurs influençant l'adsorption :

Tableau 4 : Les facteurs influençant l'adsorption.

Facteur	Leur explication
La surface spécifique	La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide plutôt qu'à son volume. Ainsi, un bon adsorbant doit posséder une surface spécifique élevée tout en ayant un faible volume, à l'image des poudres très fines telles que le charbon actif, par exemple [49].

La nature de l'adsorbat	Plus une substance est peu soluble dans le solvant en contact avec l'adsorbant, plus son adsorption est favorisée.
La concentration	L'adsorption d'une substance croît avec l'élévation de sa concentration en solution, jusqu'à atteindre la saturation du support.
La nature de l'adsorbant	L'adsorption se distingue par une forte sélectivité, ce qui signifie qu'un adsorbant, quelles que soient les conditions, retient de préférence certaines substances plutôt que d'autres.
Le pH	L'adsorption est influencée par le point isoélectrique (pHPZC), car celui-ci détermine la charge de surface de l'adsorbant. Le pHPZC correspond au pH auquel la surface du matériau présente une charge nette nulle. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pHPZC, la surface de l'adsorbant est globalement chargée positivement ; à l'inverse, si le pH est supérieur au pHPZC, la surface devient chargée négativement.[50].

II.10. Procédés d'oxydation avancée :

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) reposent sur la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), des agents oxydants particulièrement puissants et réactifs, capables de décomposer des composés organiques récalcitrants. Ces radicaux permettent une minéralisation partielle ou totale des polluants organiques non biodégradables, les transformant en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O). Un atout majeur des POA réside également dans leur efficacité énergétique, ces procédés nécessitant moins d'énergie que d'autres techniques de traitement. Il

convient de noter que les POA ne produisent pas uniquement des radicaux hydroxyles, mais également des radicaux perhydroxyles ($\text{HO}_3\bullet$) et des anions superoxydes ($\text{O}_2\bullet^-$). Parmi ces espèces, les $\bullet\text{OH}$ se distinguent par leur pouvoir oxydant exceptionnel, lié à leur potentiel standard d'oxydoréduction élevé, estimé à 2,81 V/ENH [51]. Le Tableau 5 présente un résumé des différentes méthodes utilisées pour générer ces radicaux hydroxyles.

Tableau 5 : Différente type des POA photochimiques et non-photochimiques.

POA non-photochimiques	POA photochimiques
• Oxydation électrochimique • Sonolyse • Electro-fenton • Radiolyse • Procédé de fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).	• Photolyse de l'eau (UV/H_2O) • Photolyse de l'ozone (UV / O_3). • Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) • Photolyse du peroxyde d'hydrogéné (UV / H_2O_2). • UV/$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ • Photolyse hétérogène

II.10.1. Procédé d'oxydation avancée en phase hétérogène :

Dans cette étude, nous nous intéressons à la photocatalyse hétérogène, une méthode reposant sur des réactions d'oxydoréduction permettant de générer des radicaux réactifs en vue de la dégradation complète de composés organiques persistants tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques ou encore les colorants[52].

a. La photocatalyse :

La photocatalyse est un procédé au cours duquel un semi-conducteur, appelé photocatalyseur, est activé par l'absorption de lumière (photons), ce qui entraîne la formation d'agents oxydants capables de dégrader des composés organiques. Ce mécanisme est qualifié d'hétérogène car le photocatalyseur et les polluants sont dans des phases physiques différentes. Le photocatalyseur ne subit ni consommation ni altération, ce qui le rend généralement réutilisable pour plusieurs cycles de réaction. Les réactions photocatalytiques se déroulent à la surface du catalyseur et comprennent trois étapes majeures : l'absorption de photons, la

génération de paires électron-trou, puis la migration de ces paires vers la surface. Cependant, une partie significative de ces paires se recombine avant d'atteindre la surface[53].

➤ **Principe de la photocatalyse :**

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène peut être décrit à travers cinq étapes principales, généralement indépendantes les unes des autres (voir Figure 7)[54] :

- Le ou les réactifs sont transférés depuis la phase fluide jusqu'à la surface du catalyseur.
- Les réactifs s'adsorbent à la surface du catalyseur.
- Des réactions d'oxydation ont lieu sur la phase adsorbée sous l'effet de la lumière (réactions photocatalytiques).
- Les produits formés sont désorbés de la surface du catalyseur.
- Les produits désorbés sont ensuite transférés de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

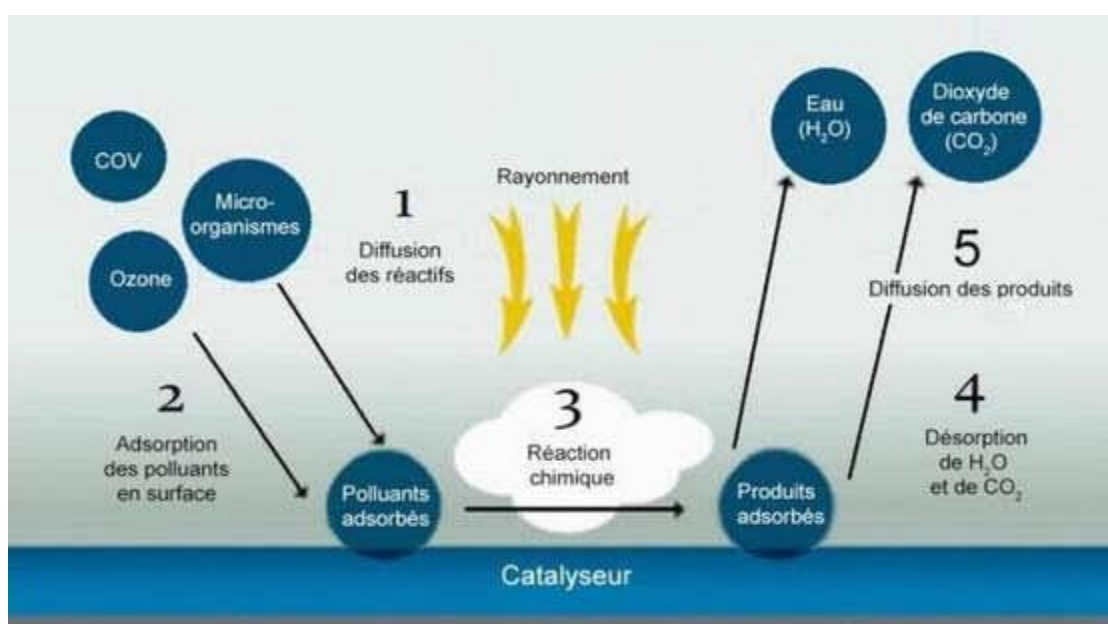


Figure 7 : Schéma explicite des étapes de la photocatalyse hétérogène.

➤ **Principe de la photocatalyse sur l'oxyde de zinc :**

Dans le cas étudié, la photocatalyse vise à oxyder les polluants organiques présents dans l'eau, tels que les résidus de médicaments ou les colorants, afin de les transformer en substances inoffensives comme l'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂) ou des sels minéraux. Le

processus commence lorsque le photocatalyseur absorbe un photon d'énergie suffisante, générant une paire électron-trou (Eq. 1). Ces charges migrent vers la surface du photocatalyseur où elles participent à des réactions d'oxydo-réduction : le trou (h^+) réagit avec l'eau ou les ions hydroxydes pour former des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), tandis que l'électron réduit l'oxygène pour produire des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$), qui se transforment ensuite en peroxyde d'hydrogène (Eq. 2-6). Ce dernier réagit à son tour avec les radicaux superoxydes pour générer plus de radicaux hydroxyles (Eq. 7-9). Ces radicaux attaquent les polluants organiques adsorbés sur la surface du catalyseur, générant des composés intermédiaires (Eq. 10), qui sont ensuite dégradés jusqu'à leur minéralisation complète en produits non toxiques comme H_2O et CO_2 (Eq. 11)[55].

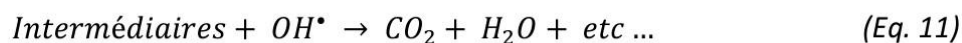
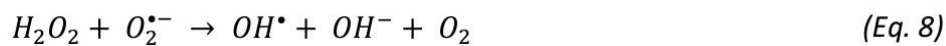
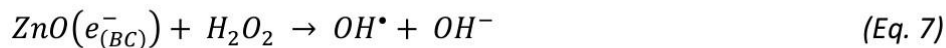
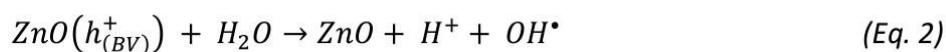


Figure 8 : Les équations de la photocatalyse sur l'oxyde du zinc.

➤ **Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène :**

La photocatalyse hétérogène est influencée par plusieurs paramètres. Pour optimiser l'efficacité photocatalytique lors de la minéralisation des composés organiques[56], il est essentiel de comprendre l'impact de chacun de ces facteurs :

Potentiel en hydrogène de la solution : L'efficacité des processus photocatalytiques est fortement dépendante du pH, en raison du caractère amphotère du semi-conducteur utilisé. La

charge de surface du catalyseur varie selon le pH : le point isoélectrique (IEP ou pH_{pzc}) correspond au pH pour lequel la surface du catalyseur est électriquement neutre.

Température : L'adsorption, processus exothermique, est favorisée à basse température. À l'inverse, une élévation de la température réduit cette adsorption. Toutefois, en milieu aqueux, la photocatalyse est peu sensible à la température et peut être efficacement réalisée à température ambiante (entre 20°C et 80°C), permettant ainsi des économies d'énergie.

Concentration en photocatalyseur : Une concentration plus élevée de catalyseur augmente généralement l'efficacité de la photodégradation. Cependant, au-delà d'un certain seuil, l'excès de catalyseur provoque une opacification de la solution et crée un effet d'écran limitant la pénétration de la lumière, ce qui diminue l'efficacité de la réaction.

Surface spécifique du catalyseur : Une plus grande surface spécifique ou une taille de cristallites plus fine favorise une meilleure adsorption des molécules organiques, et donc une activité photocatalytique accrue, tant que l'effet d'écran lié à la concentration ne se manifeste pas.

Intensité lumineuse et énergie photonique : Ces deux paramètres sont cruciaux pour la photodégradation. Une lumière intense, avec une énergie photonique supérieure au gap du semi-conducteur, favorise la génération de paires électron-trou, augmentant ainsi l'efficacité du processus.

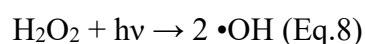
➤ **Procédé d'oxydation avancée en phase homogène :**

***Photolyse H₂O₂/UV :**

Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse absorbe la lumière aux longueurs d'onde inférieures à 360 nm[57]. On observe une augmentation de la densité optique de cette solution lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) présente une absorption lumineuse plus élevée que sa forme moléculaire (H₂O₂), selon la réaction suivante :



Par ailleurs, le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique lorsqu'il est exposé à une irradiation UV. En effet, sous l'effet d'une lumière de longueur d'onde inférieure à 360 nm, une rupture homolytique de la liaison O–O se produit, conduisant à la formation de deux radicaux hydroxyles (•OH), comme le montre la réaction :



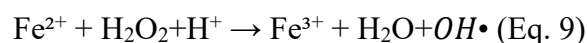
La production de ces radicaux hydroxyles est influencée par plusieurs paramètres du milieu, notamment la température, le pH et la concentration en peroxyde d'hydrogène.

***Procédé O₃/UV :**

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse produit des espèces réactives qui initient sa décomposition en radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) [58]. Ces radicaux favorisent ensuite la dégradation des polluants sous l'effet de l'irradiation UV. L'efficacité de ce procédé dépend à la fois de la concentration d'ozone utilisée et des longueurs d'onde de la lumière UV appliquée

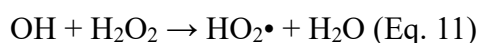
***Peroxonation H₂O₂/O₃ :** La peroxonation est un procédé qui associe l'ozone au peroxyde d'hydrogène afin de générer des radicaux libres. Cette méthode se montre plus performante que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène accélère la dégradation de l'ozone dans l'eau, entraînant une production accrue de radicaux hydroxyles. Sous sa forme ionisée (HO_2^- , $\text{pK}_a = 11,6$), le peroxyde d'hydrogène réagit rapidement avec l'ozone, formant des radicaux tels que (OH et $\text{HO}_2\bullet$). Ces radicaux déclenchent ensuite une série de réactions en chaîne qui mènent à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

***Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) :** résulte de la combinaison du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) avec le fer ferreux (Fe²⁺) [59]. Elle produit un radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), un oxydant très réactif, comme le montre l'équation suivante (équation 9) :



Ce radical hydroxyle est un agent oxydant puissant, capable de dégrader une grande variété de composés organiques, tels que les alcools, les éthers, les colorants, les phénols, les pesticides et les hydrocarbures aromatiques polycycliques [15].

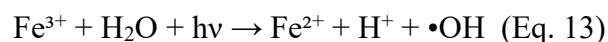
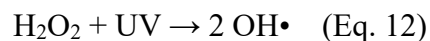
Cependant, ces radicaux hydroxyles peuvent également réagir avec le fer ferreux (Fe²⁺) ou avec le peroxyde d'hydrogène, ce qui entraîne leur consommation selon les réactions suivantes:



***Procédé photo-fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) :** Le procédé Fenton, précédemment décrit, repose sur l'utilisation du fer comme catalyseur pour générer des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton constitue une version avancée de ce traitement d'oxydation, combinant l'action du peroxyde d'hydrogène avec une source d'irradiation, généralement des rayons UV, afin d'augmenter la production de radicaux libres. Cette irradiation remplit un double rôle :

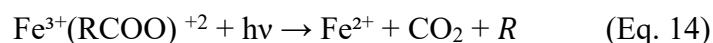
1. Elle favorise la photolyse du peroxyde d'hydrogène, produisant ainsi deux radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).
2. Elle stimule la réduction du fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}), régénérant ainsi le catalyseur actif du procédé.

Les réactions principales sont les suivantes :



En l'absence d'interactions directes entre l'ion Fe^{3+} et le polluant, ce sont les complexes $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ qui deviennent les principales sources de radicaux hydroxyles sous l'effet des UV.

Lorsque le polluant est un acide carboxylique, il forme avec Fe^{3+} des complexes stables qui présentent des bandes de transfert de charge ligand-métal visibles dans le spectre UV-Visible. Ces complexes sont photoactifs et, sous irradiation UV, ils produisent du Fe^{2+} , contribuant ainsi à la régénération du catalyseur et à la formation de radicaux :



Chapitre02 : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse utilisées.

I. Matériels utilisés

L'étude menée dans le cadre de cette recherche, et réalisée dans divers environnements expérimentaux, a requis l'emploi de matériels répondant aux normes de qualité analytique. Les concentrations résiduelles des polluants ainsi que les pourcentages de dégradation ont été déterminés selon les protocoles méthodologiques décrits ci-après.

I.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour analyser les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'ultraviolet et du visible.

a. Principe :

La spectroscopie d'absorption étudie les transitions d'un état fondamental vers un état excité. Elle repose sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux d'intensité initiale, lorsqu'il traverse un milieu homogène, généralement une solution, d'épaisseur contenant une espèce absorbante. Le principe consiste à comparer l'intensité de la lumière incidente à celle transmise après passage dans la solution, en fonction de la longueur d'onde[32].

Lorsqu'une lumière d'intensité initiale I_0 traverse une solution, une partie de cette lumière est absorbée par le soluté, tandis que le reste est transmis avec une intensité I , inférieure à I_0 . L'absorbance est une grandeur positive, sans unité, qui augmente lorsque l'intensité transmise diminue. Elle est définie par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log T$$

Où :

$T = (I)/(I_0)$ représente la transmittance.

La transmittance T est définie par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Où :

I_0 : est l'intensité lumineuse incidente,

I : est l'intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert établit qu'à une longueur d'onde donnée λ , l'absorbance (ou densité optique) d'une solution est proportionnelle à sa concentration ainsi qu'à la longueur du trajet optique l , correspondant à l'épaisseur de la solution traversée par la lumière. Elle s'exprime par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

A: absorbance (sans unité).

ϵ : coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), dépendant de λ et de la nature chimique de l'espèce.

L: longueur du trajet optique (en cm), généralement l'épaisseur de la cuve.

C: concentration de la substance absorbante (en mol/L).

Dans le cadre de la comparaison entre différents échantillons synthétisés, le coefficient d'extinction molaire ϵ a été déterminé à partir relation inversée de la loi de Beer-Lambert:

$$\epsilon = \frac{A}{L \cdot C}$$

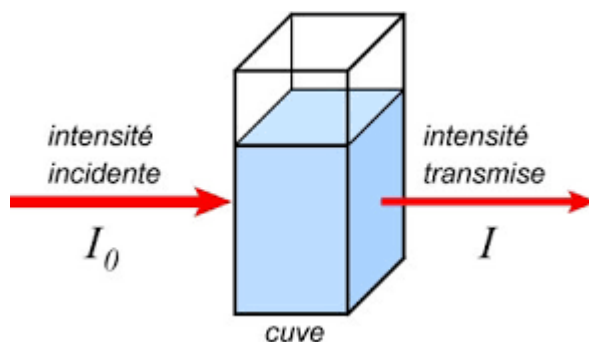


Figure 9 : Cuve d'échantillon de spectroscopie UV visible.

b. Spectres optiques UV-Vis de MO :

Les spectres d'absorption UV-Visible du MO ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis JENWAY 6850, équipé d'un système à double faisceau. Dans ce système, un faisceau traverse l'échantillon, tandis qu'un second, utilisé comme référence, passe à travers une cellule contenant le blanc. L'excitation photonique est assurée par une lampe au deutérium pour la région UV et une lampe halogène au tungstène pour la région visible. Les analyses ont été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique, matériau transparent aux rayonnements UV[60].

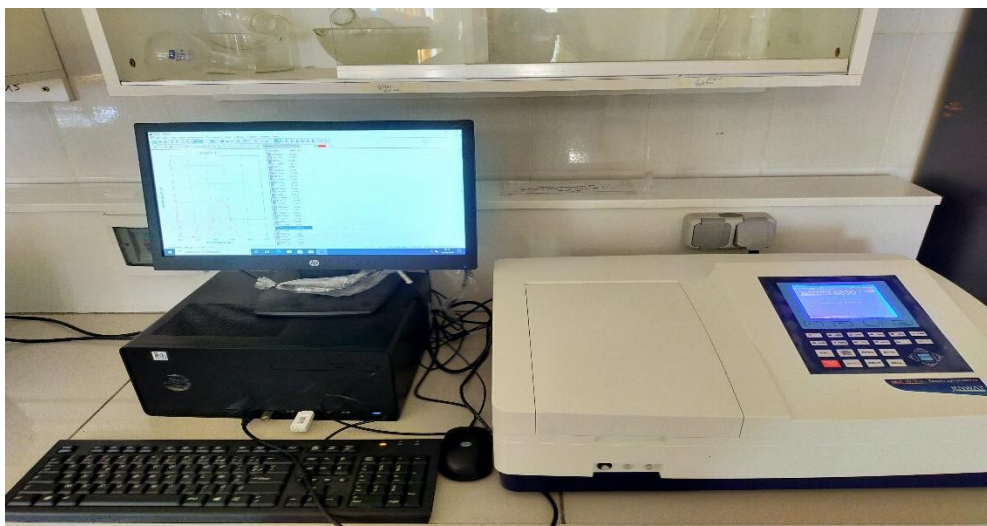


Figure 10 : Spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6850 UV-vis).

Avant les mesures spectrales, un blanc a été réalisé en remplissant les deux cuves avec de l'eau distillée, utilisée comme solvant pour la préparation des suspensions. Les échantillons ont ensuite été analysés sur une large gamme de longueurs d'onde, allant de 200 à 700 nm. L'homogénéité et la stabilité des suspensions ont été vérifiées à travers l'enregistrement du spectre d'absorption d'un prélèvement.

La spectroscopie UV-Visible est largement utilisée en analyse quantitative, reposant sur la loi de Beer-Lambert. Le domaine du visible est particulièrement exploité en chimie analytique. Parmi les principales applications, on peut citer :

- Le contrôle de pureté et éventuellement le dosage d'impuretés.
- La détermination de la composition de mélanges, grâce à l'additivité de la loi de Beer-Lambert.
- L'étude des isoméries cis-trans et des phénomènes de tautométrie.
- La mesure des constantes de dissociation des acides et des bases.
- L'analyse cinétique de réactions chimiques.
- L'étude théorique des complexes métalliques.

c. Limites de validité de la loi de Beer-Lambert :

- La concentration de la solution doit rester relativement faible (inférieure à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pour éviter les interactions entre les molécules qui pourraient fausser les mesures[61].
- La substance analysée ne doit pas former de complexes ou d'associations instables avec le solvant.

- La lumière utilisée doit être aussi proche que possible d'un rayonnement monochromatique, bien que cela soit idéalement difficile à atteindre.
- La présence de lumière parasite peut affecter la précision des mesures ; il est donc recommandé de ne pas dépasser une absorbance de 1,5.
- La substance ne doit pas émettre de fluorescence et la diffusion de la lumière doit être négligeable.
- Aucune réaction chimique ne doit être induite par le rayonnement incident au cours de la mesure.

d. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible:

- Cette technique présente un large champ d'application, que ce soit en chimie minérale, organique ou en biochimie. Elle est impliquée dans environ 90 % des analyses médicales[61].
- Elle permet la réalisation d'analyses quantitatives précises grâce à la loi de Beer-Lambert.
- Elle offre une grande sensibilité, avec une limite de détection pouvant atteindre 10^{-5} M.
- La précision des mesures est généralement bonne, avec une marge d'erreur comprise entre 1 et 5 %.
- Elle se distingue également par sa simplicité d'utilisation et la rapidité d'exécution des analyses.

Pour séparer les constituants d'un mélange hétérogène, on peut recourir à des techniques telles que la centrifugation ou la filtration.

I.2. La centrifugeuse:

La centrifugeuse, également appelée centrifugeur, est un appareil de laboratoire conçu pour générer un mouvement de rotation rapide créant une force appelée force centrifuge (voir Figure11). Cette force permet de séparer les composants d'un mélange en fonction de leur densité. Le mélange peut être constitué de deux phases liquides ou de particules solides en suspension dans un liquide[62].

Cet appareil est couramment utilisé dans les laboratoires de chimie, de biochimie ou de physique. Il fonctionne généralement avec des tubes de 1,5 à 50 ml ou avec des poches de sang. On distingue différents types de centrifugeuses, notamment les modèles réfrigérés et chauffants.



Figure 11 : Centrifugeuse

I.3. La filtration :

La filtration est une méthode de séparation utilisée pour isoler les composants d'un mélange constitué d'une phase liquide et d'une phase solide. Elle s'effectue à l'aide d'un filtre, un matériau poreux qui retient les particules solides trop grosses pour passer à travers ses pores. Le liquide qui traverse le filtre s'appelle le filtrat ou perméat, tandis que la partie solide retenue est appelée le résidu. Selon le besoin, on peut récupérer le solide, le liquide, ou les deux après la filtration. Cette technique est largement utilisée dans les domaines de l'agroalimentaire, de la chimie et de la pharmacie. Elle permet de purifier les solutions en retirant les particules en suspension et de stériliser les liquides en éliminant les micro-organismes.

I.4. PH mètre :

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type « ADWA AD 8000 » (Figure12). L'appareil a été étalonné à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10. L'ajustement du pH des milieux acides a été réalisé en ajoutant de l'acide sulfurique (H_2SO_4), tandis que pour les milieux basiques, de la soude (NaOH) a été utilisée [63].



Figure 12 : PH mètre.

I.5. Thermomètre :

Un thermomètre électronique est un appareil médical servant à mesurer la température du corps. Il utilise un capteur électronique pour détecter la chaleur corporelle et affiche la température mesurée de façon numérique sur un écran.



Figure 13 : Thermomètre.

I.6. Agitateur magnétique sec :

Un agitateur magnétique sec, modèle Stuart US151. Il est utilisé pour agiter des solutions à l'aide d'un barreau magnétique sans chauffer. Voici comment l'utiliser :

- Placez le barreau magnétique dans le récipient (bécher ou erlenmeyer) contenant votre liquide.
- Positionnez le récipient au centre de la plaque en métal de l'agitateur.
- Branchez l'appareil et tournez le bouton pour régler la vitesse d'agitation. Le bouton va de 1 à 10 (1 = faible, 10 = rapide).
- Ajustez la vitesse progressivement pour éviter les éclaboussures ou le décentrage du barreau.
- surveillez la solution pour vous assurer que le barreau tourne de manière stable.



Figure 14 : Agitateur magnétique .

I.7. Une balance sensible :

Une balance sensible à 4 chiffres signifie qu'elle peut afficher des mesures avec quatre chiffres significatifs, ce qui correspond souvent à une précision de 0,0001 g (0,1 mg). Ces balances sont appelées balances analytiques ou microbalances, selon leur plage de pesée[64].

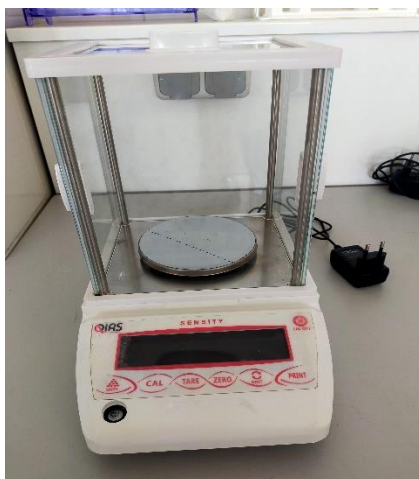


Figure 15 : Balance sensible.

I.8. L'autoclave :

L'autoclave est un dispositif de stérilisation à vapeur qui utilise la chaleur humide, sous forme de vapeur saturée sous pression, pour atteindre des températures supérieures au point d'ébullition de l'eau, allant jusqu'à 135-137 °C. Ce procédé permet de détruire efficacement les micro-organismes, notamment les bactéries, virus, champignons et spores (Voir Figure16).

La stérilisation à la vapeur présente plusieurs avantages : elle est non toxique, économique, rapide, efficace contre les micro-organismes et les spores, et permet une montée en température rapide ainsi qu'une bonne pénétration des matériaux, quelle que soit leur taille, forme ou fonction. L'autoclave est adapté à la stérilisation de divers types de matériaux : liquides, solides, cavités, instruments chirurgicaux ou de laboratoire, de différentes formes et dimensions. Il trouve ainsi sa place dans de nombreuses applications scientifiques et industrielles.

➤ Principe :

La stérilisation en autoclave repose sur l'exposition directe des objets à une vapeur sous pression, à une température déterminée, pendant un temps précis[65]. Quatre paramètres fondamentaux régissent ce procédé :

Vapeur : la vapeur idéale pour une stérilisation efficace est une vapeur saturée sèche, accompagnée d'un minimum d'eau entraînée.

Pression : elle permet d'atteindre les températures élevées nécessaires pour une destruction rapide des micro-organismes.

Température : des seuils précis doivent être respectés pour garantir l'efficacité microbicide. Les températures les plus couramment utilisées sont 121 °C (250 °F) et 132 °C (270 °F).

Temps : la durée de stérilisation dépend du type de matériau (métal, plastique, caoutchouc), de la présence ou non d'un emballage, ainsi que du modèle de stérilisateur utilisé.



Figure 16 : L'autoclave.

I.9. Matériels biologiques :

a. Activité antibactérienne :

L'évaluation de l'activité antimicrobienne a été réalisée par la méthode de diffusion en puits sur un milieu gélosé, pour déterminer parmi nos extraits ceux qui ont une inhibition microbienne .[66]

• Bactéries testées

Les souches bactériennes utilisées sont quatre à Gram positif et Gram négatif de référence (Tableau 6).

Tableau 6 : Caractéristiques des souches bactériennes utilisées pour l'évaluation de l'activité antibactérienne.

Bactéries	Souches	Code	Gram
Bacille	<i>Escherichia coli</i>	ATCC 87 39	Négatif
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NCIMB 86 26	
	<i>Bacillus subtilis</i>	ATCC 66 33	
Cocci	<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 65 38	Positif

- **Préparation des solutions des échantillons :**

Les extraits ont été dilués dans le Diméthylsulfoxyde (DMSO) pour préparer une solution de 1g/L de chaque échantillon.

- **Préparation des cultures :**

Chaque souche bactérienne a été repiquée dans milieu gélose nutritive par la méthode des stries, puis incubée à 37°C pendant 18 à 24 heures pour obtenir des colonies jeune et pure.

- **Préparation de l'inoculum :**

À l'aide d'une pipette pasteur stérile quelques colonies bien isolées sont prélevées et mises dans l'eau physiologique stérile (0,9%) afin d'obtenir une suspension bactérienne équivalente à 0,5 Mac Farland.

- **Ensemencement et perforation des puits :**

En utilisant la méthode des puits sur gélose, Des suspensions bactériennes standardisées ont été étalées par 3 séries sérés à l'aide d'un écouvillon stérile sur la surface de milieu Mueller-Hinton préalablement solidifié. Des puits ont été percés dans la gélose. Chaque puits a été rempli avec 50 µL de l'échantillon. Un puits témoin négatif a été réservé au solvant (DMSO). Les boîtes de Pétri sont incubées à 37°C pendant 18 à 24 h. L'activité antibactérienne a été évaluée en mesurant le diamètre des zones d'inhibition autour des puits, exprimé en millimètres (Voir Figure 17) [67].

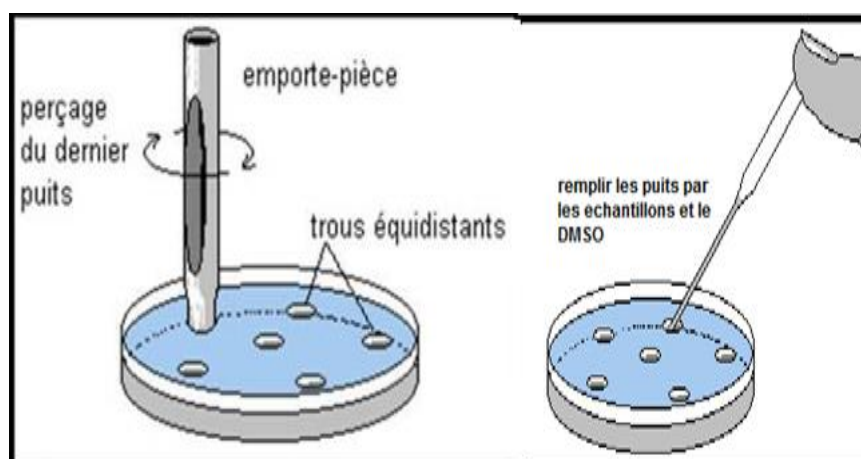


Figure 17 : Étapes de la méthode des puits sur gélose.

Chapitre 03 : Résultats et discussion

Cette partie présente et discute les résultats obtenus concernant la synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO), pur et dopé, son activité antimicrobienne, ainsi que son efficacité dans l'élimination du méthyl orange (MO) à travers différents procédés : adsorption, photolyse et photocatalyse sous irradiation UV-Visible. L'ensemble des résultats expérimentaux est analysé en vue d'évaluer les performances du ZnO dans ces différentes applications.

1. Étudier la réactivité du méthyle orange face à différents mécanismes de dégradation :

- **Adsorption** : Évaluer la capacité des nanomatériaux à fixer le méthyle orange à leur surface, afin d'estimer l'efficacité de l'adsorption comme méthode physique de dépollution des eaux colorées.
- **Photolyse** : Analyser la dégradation du méthyle orange sous l'action de la lumière (lampe UV) sans catalyseur, pour comprendre le rôle de la lumière seule dans la dégradation du colorant.
- **Photocatalyse** : Étudier l'efficacité de la dégradation du méthyle orange en présence d'un photocatalyseur (ZnO pur et dopé) sous irradiation lumineuse, afin de comparer l'activité photocatalytique des différentes formes de ZnO.

I. Élaboration de la poudre de ZnO pur et dopé

L'élaboration de la poudre de ZnO, qu'elle soit pure ou dopée, constitue une étape cruciale et délicate. Elle repose sur une série de procédés successifs visant à obtenir du ZnO sous forme de poudre. Les méthodes employées nécessitent d'abord la préparation d'une solution appelée gel, suivie d'un séchage et de traitements thermiques pour cristalliser la poudre et former le ZnO.

I.1. Préparation des solutions

Les poudres ont été synthétisées en milieu liquide selon la méthode sol-gel. Pour ce travail, nous avons élaboré des poudres de ZnO pur ainsi que des poudres dopées au manganèse (Mn). Nous nous concentrerons ici sur la description de la solution utilisée pour ce type de matériau.

La synthèse par voie sol-gel repose sur l'utilisation des réactifs suivants :

- **Précurseur du zinc** : l'acétate de zinc dihydraté, utilisé comme source principale de Zn.
- **Agent stabilisant** : l'acide oxalique, qui stabilise le précurseur de zinc.

- **Solvant** : l'eau, choisie pour son abondance, sa compatibilité avec le procédé sol-gel, et ses propriétés facilitant le séchage ainsi que la conservation de l'intégrité du matériau final.
- **Sources de dopants** : l'acétate de manganèse tétrahydraté pour le dopage au Mn.

I.2. Préparation de la solution de la poudre ZnO :

✓ ZnO pur :

Pour préparer 2 g de ZnO pur, 5,4 g d'acétate de zinc dihydraté sont dissous dans 50 ml d'eau distillée, ce qui correspond à une concentration molaire de 0,5 M. Afin d'améliorer la solubilité de l'acétate de zinc dans l'eau, 6,2 g d'acide oxalique sont ajoutés, correspondant à un rapport molaire : $n_{\text{acide}} / n_{\text{acétate}} = 2$ (équivalente au double de la concentration de l'acétate de zinc utilisée). La solution est ensuite agitée magnétiquement à température ambiante pendant 24 heures. Durant cette période, le bécher est couvert afin d'éviter toute contamination extérieure. À l'issue du processus, une solution blanche et homogène est obtenue.



Figure 18 : la poudre obtenu ZnO.

✓ ZnO dopé Mn :

Le "ZnO dopé" fait référence à un oxyde de zinc dans lequel une fraction des ions Zn^{2+} est remplacée par des ions d'un autre élément, dans le but de modifier ou d'améliorer certaines propriétés, notamment optiques, électroniques ou catalytiques. Dans le cadre de ce travail, des nanoparticules de ZnO dopées au manganèse (formule générale $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) ont été synthétisées à partir d'un mélange d'acétate de manganèse tétrahydraté et d'acétate de zinc dihydraté, en respectant un rapport molaire correspondant à un taux de dopage de 2 %. La masse totale des précurseurs a été fixée à 2 g.

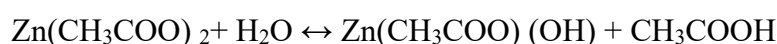
Le tableau 07 regroupe les masses l'acétate de manganèse tétrahydraté et l'acétate de zinc dihydraté utilisées pour différents taux de dopage :

Tableau 7 : Résultats de calcul de m1 et m2.

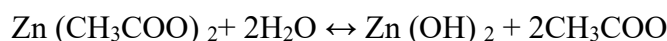
Taux de dopage (%)	2	4	6	8	10
m1(g)	0.1206	0.212	0.364	0.486	0.610
m2(g)	5.29	5.20	5.11	5.01	4.91

I.3. Mécanismes réactionnels :

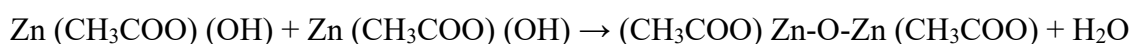
Les réactions chimiques sont complexes, elles sont de type nucléophile, et elles se déclenchent quand les précurseurs sont mis en présence de solvant. L'acétate de zinc se décompose en monoacétate de zinc, ce dernier est un composé intermédiaire. La réaction d'hydrolyse d'acétate de zinc est donnée par :



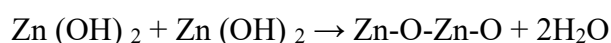
Et/ou:



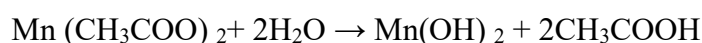
Pendant la condensation, les hydroxydes de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})$ (et/ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$) se réagissent afin de former un gel contenant des nanoparticules de ZnO accompagnées des résidus organiques et d'eau selon l'équation suivante :



Et/ou:



La dissociation de l'acétate de manganèse dans l'eau produit l'hydroxyde de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})$ ou $\text{Mn}(\text{OH})_2$) selon l'équation suivante :



Pour que l'atome de Mn substituent les sites de Zn, les hydroxydes $\text{Mn}(\text{OH})_2$ participent à la réaction de condensation précédente avec les hydroxydes de zinc pour former des liaisons Mn-O-Zn étude photocatalytique du MO par ZnO pur et dopé :

I.4. Traitement des poudres :

Les poudres élaborées de ZnO pur et dopé ont été séchées sur une plaque chauffante à 100°C pendant une durée de 10 heures. Cependant, le recuit des poudres a été réalisé dans un four modèle à 200 °C pendant 5 h suivi d'un recuit à 300 °C pendant 5 h, ensuite à 500 °C pendant 2 h, dans des creusets en porcelaine supportant des températures élevées. Après le séchage et le recuit obtenir sur les poudres suivantes :



ZnO pur



ZnO2%Mn



ZnO4%Mn



ZnO6%Mn



ZnO8%Mn



ZnO10%Mn

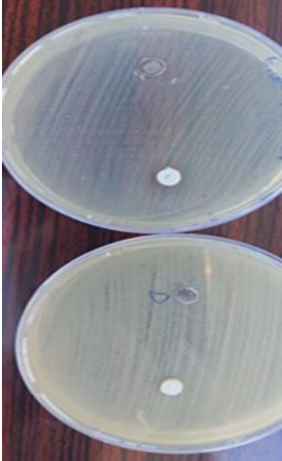
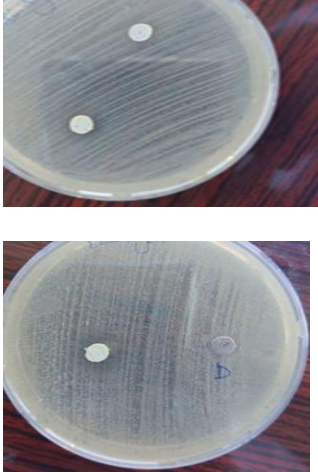
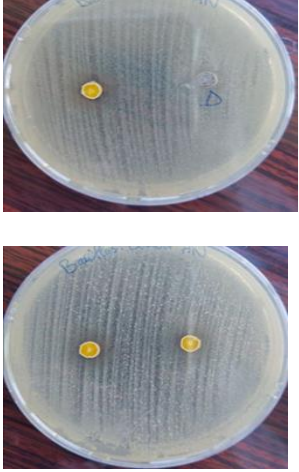
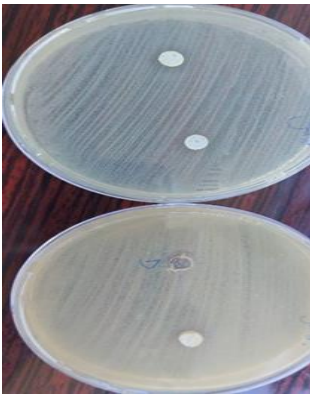
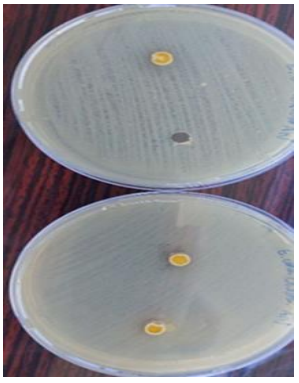
II. Caractérisation biologique de NPs du ZnO:

II.1. Activité antibactérienne :

L'activité antibactérienne se traduit par une zone d'inhibition environnante des puits par les échantillons étudiés, à la concentration (1g/L).

L'évaluation de l'activité antibactérienne de nos extraits a été faite sur quatre bactéries (*Escherichia coli* / *Staphylococcus aureus* / *Pseudomonas aeruginosa* / *Bacillus subtilis*). Les résultats de l'activité antibactérienne sont regroupés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Zones d'inhibition des échantillons étudiés, et DMSO (Témoin) ; sur les quatre souches bactériennes

Bactéries	Les échantillons testés		
<i>Bacillus subtilis</i>			
<i>Staphylococcus aureus</i>			
<i>Escherichia coli</i>			
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			

DMSO :(Diméthylsulfoxyde) témoins négatif.

Les résultats obtenus montrent qu'aucune activité antibactérienne n'a été détectée des échantillons. L'absence de l'inhibition peut être attribuée à plusieurs facteurs, peut-être que les souches utilisées sont très résistantes contre nos échantillons, bien que la diffusion limitée des composés actifs dans les milieux de culture peut sous-estimer l'activité réelle des extraits, car certains extraits très actifs peuvent présenter de faibles zones d'inhibition dues à une mauvaise diffusion [68]

III. Le méthyl d'orange (MO) :

Le méthylorange, également appelé hélianthine ou orangé de méthyle, est un colorant cristallin de couleur orange. Il est utilisé comme indicateur coloré en chimie, notamment pour détecter le pH d'un milieu. En présence d'un acide, il prend une teinte rose-rouge, tandis qu'en milieu basique, il devient jaune-orangé. Ce changement de couleur résulte de la modification du système conjugué par protonation d'un double liaison, ce qui déplace le maximum d'absorption[69].

Le méthylorange est couramment employé dans les titrages acido-basiques. Sous forme de sel, sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3S^- Na^+$. Le couple acide-base associé s'écrit :

$NH_2-Ph-N=N-Ph-SO_3^- / NH_3^+-Ph-N=N-Ph-SO_3^-$, et possède un pKa de 3,39.

Son nom, attribué au XIXe siècle, vient de la plante hélianthe, dérivée du latin *helianthus*, lui-même issu du grec *hêlios* (soleil) et *anthos* (fleur).



Figure 19 : Le méthyle d'orange en poudre

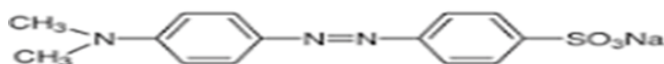


Figure 20 : Structure Chimique de méthyle orange (MO).

III.1. Couleurs de l'indicateur méthyl d'orange :

Le méthyl d'orange est un indicateur de pH couramment utilisé lors des titrages en raison de son changement de couleur net et bien défini. Il est particulièrement adapté aux titrages d'acides, car sa transition de couleur se produit dans une zone de pH acide modéré. Contrairement à un indicateur universel, le méthyl d'orange ne présente pas un large spectre de couleurs, mais il offre un point de virage plus précis. En milieu de moins en moins acide, sa couleur évolue du rouge vers l'orange, puis vers le jaune ; l'inverse se produit lorsque l'acidité augmente.

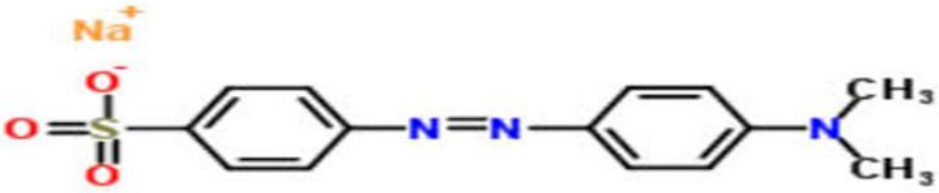
Indicateur	Couleur (acide)	Transition (approximativement)	Couleur (base)
Méthyl orange	Rouge	3,1 à 4,4	jaune
Méthyl orange en solution dans le xylène cyanole	pourpre	3.2à4.2	vert

L'orange de méthyle (MO) est un composé bien connu, appartenant à la famille des colorants azoïques. Il s'agit d'un colorant anionique largement utilisé dans divers secteurs industriels tels que l'impression, le textile, la pharmacie et la fabrication de papier, ainsi que dans les laboratoires. Ce type de colorant se caractérise par la présence d'un groupe azoïque (-N=N-) dans sa structure moléculaire. Cependant, la faible biodégradabilité du méthyle orange, combinée à la présence de ce groupe azoïque, soulève des préoccupations importantes en matière d'impact environnemental.

III.2. Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange (MO) :

Les aminoazobenzènes, comme le méthyle orange, subissent une protonation dépendante du pH, aussi bien au niveau du groupe amino que de l'atome d'azote du groupe azo. En revanche, chez les composés hydroxyazoïques, c'est le groupe hydroxyle (OH) qui participe aux équilibres acide-base. Lors de la fixation de protons par ces colorants, les transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ sont modifiées, entraînant un changement de couleur de la solution. Cette capacité à changer de teinte en fonction du pH explique pourquoi les colorants azoïques sont couramment utilisés comme indicateurs colorés dans les titrages acido-basiques. Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyl orange [70]

Nom	Sodium; 4-[[4- (diméthylamino) phenyl]diazenyl]benzenesulfonat.
Structure	
Nom chimique	L'orange de méthyle; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Helianthine.
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse moléculaire	327,334 g/mol
Pka	3,39
$\lambda_{\max}$	A pH acid $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$ A pH basique $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$

III.3. Le catalyseur l'oxyde de zinc :

Le catalyseur sélectionné pour accélérer la dégradation du méthyle d'orange et l'oxyde de zinc (ZnO), utilisée sous forme pur ainsi que sous forme dopée. Les principales caractéristiques physicochimiques du ZnO utilisé sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Les caractéristiques physicochimiques du ZnO

Nom	La masse molaire (g/mol)	La densité
L'oxyde de zinc pur	81.17	5.61
L'oxyde de zinc 2%Mn	81.38	5.59
L'oxyde de zinc 4%Mn	80.96	5.51
L'oxyde de zinc 6%Mn	80.75	5.57
L'oxyde de zinc 8%Mn	80.54	5.56
L'oxyde de zinc 10%Mn	80.34	1.54

III.4. Préparation de solution de méthyle d'orange :

III.4.1. Solution mère du MO :

Pour nos expériences, une solution d'orange de méthyle a été préparée à une concentration de 10^{-4} mol/L. Pour ce faire, une petite quantité de colorant est dissoute dans un litre d'eau distillée, en remuant pour assurer une dissolution complète.

La masse de méthyl d'orange nécessaire est calculée à l'aide de la formule :

$$M=C \times V \times M$$

Ou:

- $C = 10^{-4}$ mol/L est la concentration souhaitée.
- $V = 1$ L est le volume de la solution.
- $M = 327,33$ g/mol est la masse molaire de l'orange de méthyle.

Donc :

$$m = 10^{-4} \times 1 \times 327,33 = 0,0327 \text{ g}$$

Par conséquent, vous devez peser environ 0,032 gramme d'orange de méthyle. Cette quantité est ajoutée dans une fiole jaugée de 1000 ml, puis de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au le Trait de jaugé. La solution obtenue est ensuite placée dans un flacon en verre qui ne laisse pas passer la lumière.

III.4.2. Étalonnage des solutions :

Pour l'étude du colorant, nous avons adopté une méthode consistant à préparer une solution mère de concentration connue, à partir de laquelle nous avons réalisé une série de dilutions successives afin d'obtenir des solutions de concentrations précises. Il est essentiel que les concentrations des échantillons analysés soient suffisamment faibles pour permettre l'application rigoureuse de la loi de Beer-Lambert. Les différentes solutions ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. Les résultats obtenus ont permis de tracer une droite d'étalonnage, représentant l'absorbance à une longueur d'onde spécifique ($\lambda_{\max}$) en fonction de la concentration $A = f(c)$, à partir des solutions de concentrations connues du colorant à doser.

Pour préparer les 4 solutions filles : On commence par prélever 2,5 ml de la solution mère que l'on introduit dans une fiole jaugée de 25 ml, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jaugé. Pour les autres solutions filles, on utilise les volumes obtenus précédemment, que l'on dilue également dans des fioles jaugées de 25 ml, en complétant à chaque fois avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Enfin, on mesure l'absorbance (DO) de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visibl

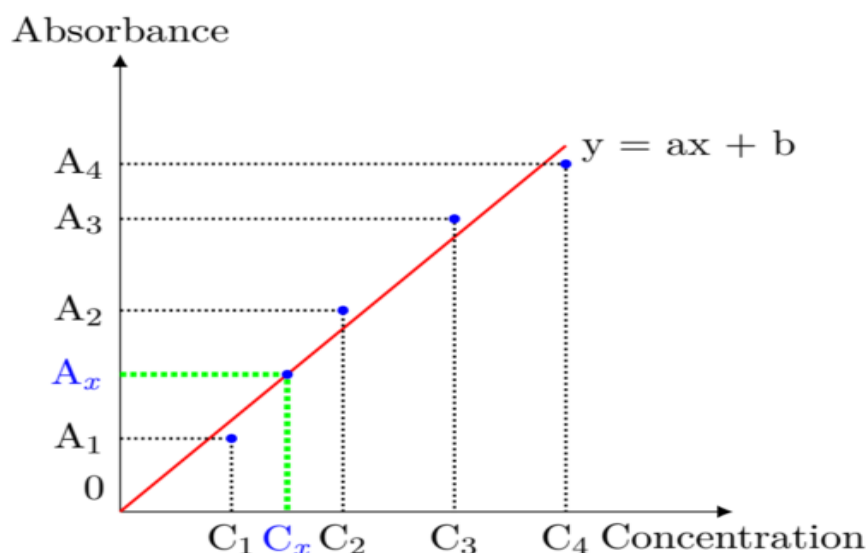


Figure 21 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.

III.5. Système d'irradiation :

Le photoréacteur utilisé (Figure 22) est un cylindre équipé d'un réacteur d'un volume de 1 litre. L'extérieur du réacteur est recouvert d'une couche de papier aluminium, servant à :

- Empêcher la propagation et la diffusion des UV vers l'extérieur.
- Réfléchir les rayonnements UV vers la solution à traiter pour optimiser la dégradation.

La source d'irradiation est une lampe NOUR LED à une puissance de (10 w), dont le spectre d'émission s'étend de 450 à 460 nm, avec un pic d'intensité de 450 à 460 nm. Cette lampe est positionnée au centre du photoréacteur.

L'agitation de la solution est assurée par un agitateur magnétique équipé d'un barreau magnétique placé à l'intérieur du réacteur.



Figure 22 : Le montage d'expérience.

III.6. Détermination de la longueur d'onde maximale :

L'absorbance de l'orange de méthyle déterminé à leur maximum d'adsorption. Le spectre d'absorption a été obtenu en faisant d'un balayage entre 200 et 700nm avec une solution d'orange de méthyle a raison de 1g/L à pH naturel. La figure 23 représente le spectre d'absorption de l'orange de méthyle. On remarque clairement que le pique d'absorption de l'orange de méthyle coïncide avec une longueur d'onde $\lambda_{\max}=417,5\text{nm}$.

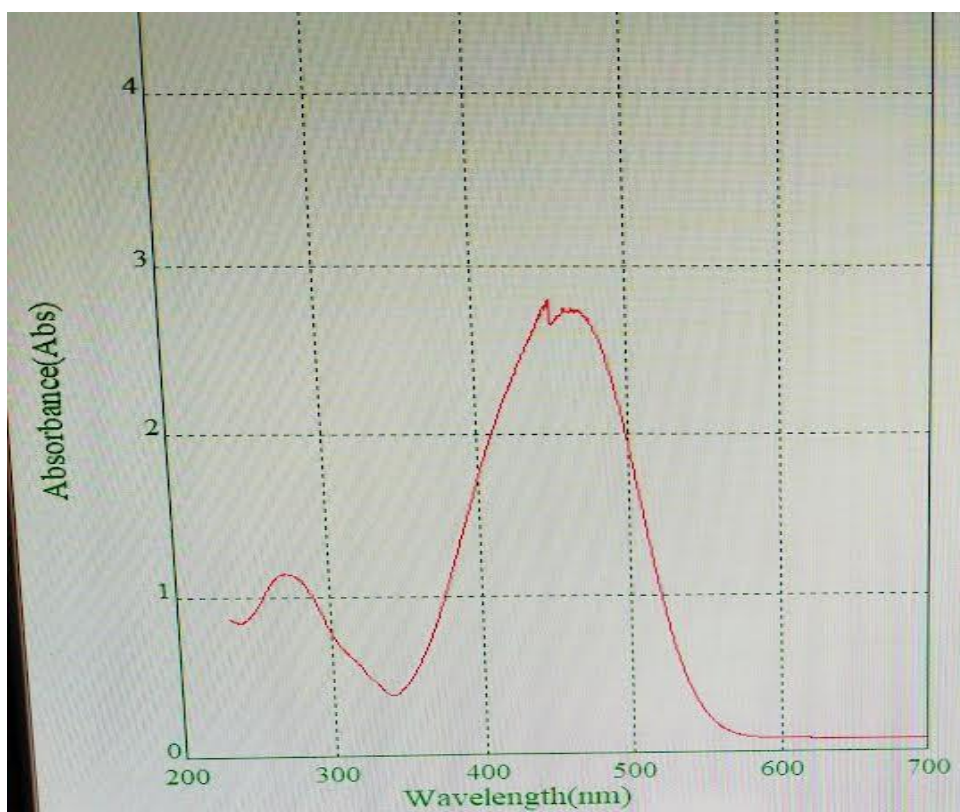


Figure 23 : Spectre d'absorption de MO.

III.7. Courbe d'étalonnage :

À partir des résultats expérimentaux précédents, nous avons tracé la courbe d'étalonnage du méthyle orange afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée. Cet étalonnage a été réalisé à partir de solutions de différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère de concentration 10^{-4} M.

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la figure 14. Elle permet de vérifier la validité de la méthode de dosage utilisée. La courbe est une droite passant par l'origine ($R^2 \approx 1$), ce qui confirme que la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant suit la loi de Beer-Lambert dans l'intervalle étudié, à savoir de 0 à 10^{-4} M.

Cette courbe permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de colorant en mesurant simplement son absorbance et en reportant cette valeur sur le graphe $A = f(C)$.

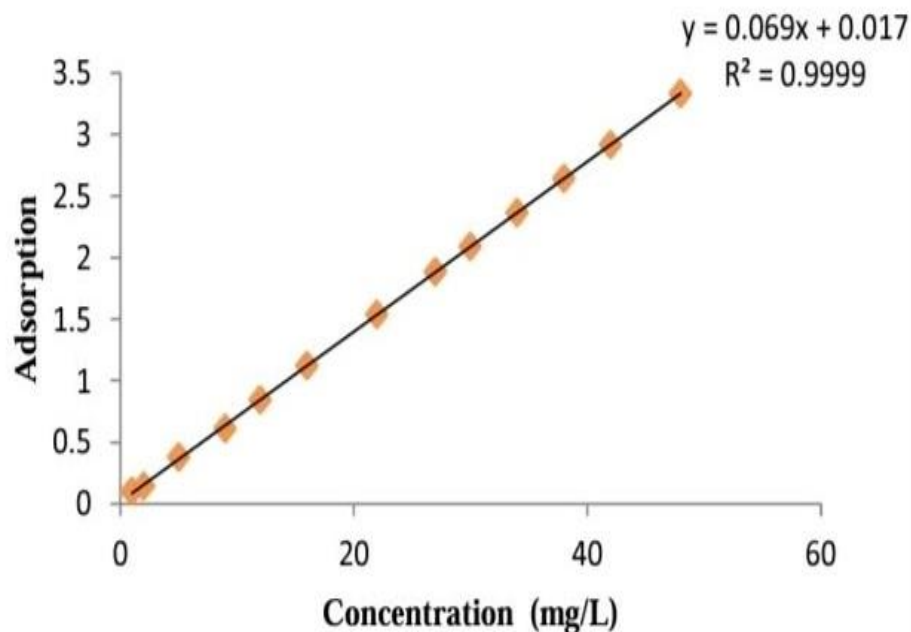


Figure 24 : Courbe d'étalonnage de MO.

IV. L'élimination du MO :

IV.1. Par Adsorption sur ZnO pur et dopée :

Les essais d'adsorption de colorant sur l'oxyde de zinc utilisée ont été réalisés en mode batch (Figure 25). À cet effet, un volume de 100ml. D'une solution de colorant de concentration connue est mis contact avec une masse déterminée de matériaux porté à agitation de 150tr.min à une température ambiante ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements à intervalles de temps sont effectués au cours de l'expérience, filtrer à l'aide de filtre seringue ($0.45 \mu\text{m}$ et $0,2\mu\text{m}$) dans le but de séparer les particules de l'oxyde de zinc en suspension et d'obtenir des solutions limpides pouvant être analysées par photospectromètre UV-visible.

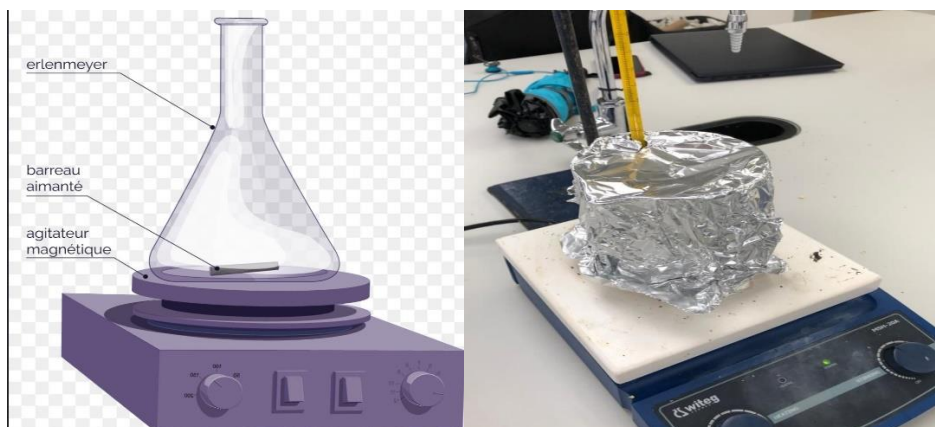


Figure 25 : Dispositif expérimental d'adsorption.

Le temps de contact à l'équilibre désigne le moment où la vitesse d'adsorption devient négligeable, en raison de la saturation de la surface de l'adsorbant ou de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Dans cette étude, une solution contenant du méthyle orange a été traitée avec de l'oxyde de zinc. Il a été observé que l'adsorption atteint un plateau après 15 minutes. Ainsi, dans ces conditions expérimentales, le temps d'équilibre est de 15 minutes.

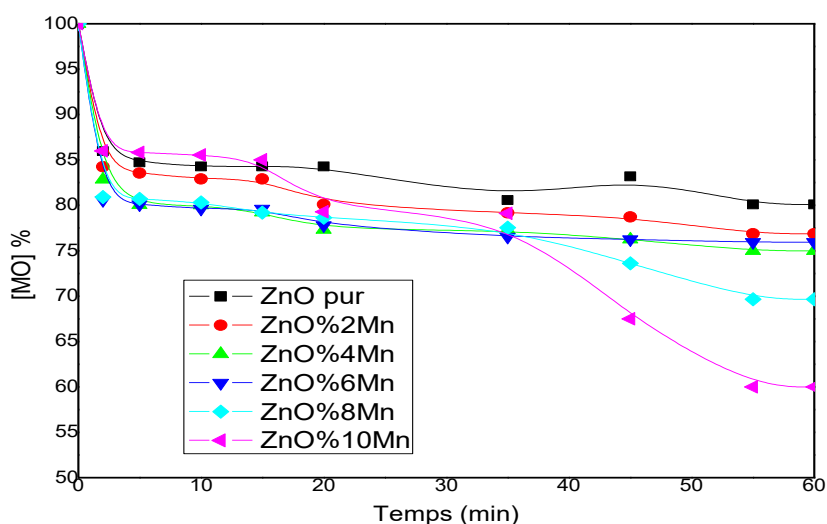


Figure 26 : Cinétique d'adsorption de MO sur ZnO pure et dopé

Les résultats observés après une heure d'agitation montrent les taux d'élimination du méthylorange (MO) en fonction des différentes concentrations de dopage en Mn dans le ZnO. Le ZnO dopé à 2 % de Mn affiche un taux d'élimination d'environ 23 %, tandis que ceux dopés

à 4 % et 6 % de Mn présentent des taux similaires d'environ 25 %. En revanche, le dopage à 8 % de Mn permet d'atteindre un taux d'élimination de près de 30 %. Cependant, c'est le ZnO dopé à 10 % de Mn qui se distingue, atteignant un impressionnant taux d'élimination d'environ 40 %. Ces résultats suggèrent que cette concentration de dopage est particulièrement favorable à la dégradation du méthylorange, conférant ainsi au ZnO dopé à 10 % de Mn une efficacité optimale.

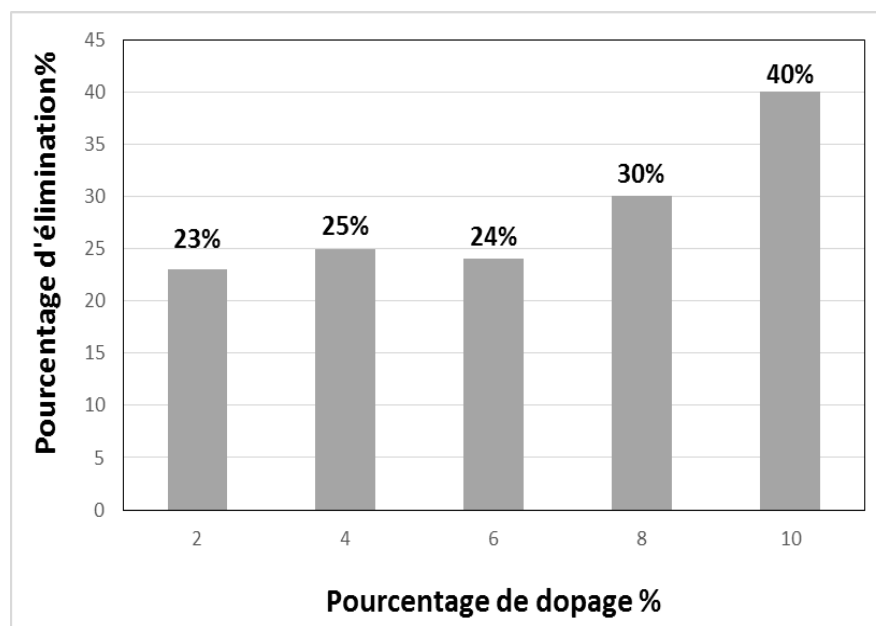


Figure 27 : Taux d'élimination de MO en fonction de pourcentage de dopage par Mn.

Les résultats de l'élimination de la matière organique (MO) en fonction du pourcentage de dopage par le manganèse (Mn) sont présentés sur la Figure 27. Il en ressort que la valeur optimale d'adsorption est obtenue avec le ZnO dopé à 10 % de Mn. À ce taux de dopage, un taux de dégradation d'environ 40 % est atteint après 60 minutes.

IV.2. Par Photocatalyse (système ZnO pur et dopée/UV-Vis) :

IV.2.1. Photolyse $[MO] = 10^{-4}$:

Le test à blanc (sans catalyseur) a révélé une faible dégradation du polluant (MO), avec un taux de conversion d'environ 5 % après une heure d'irradiation sous les longueurs d'onde des lampes utilisées. Cela indique que la photolyse du MO seule n'est pas très efficace, ce qui est en accord avec les résultats rapportés par d'autres auteurs.

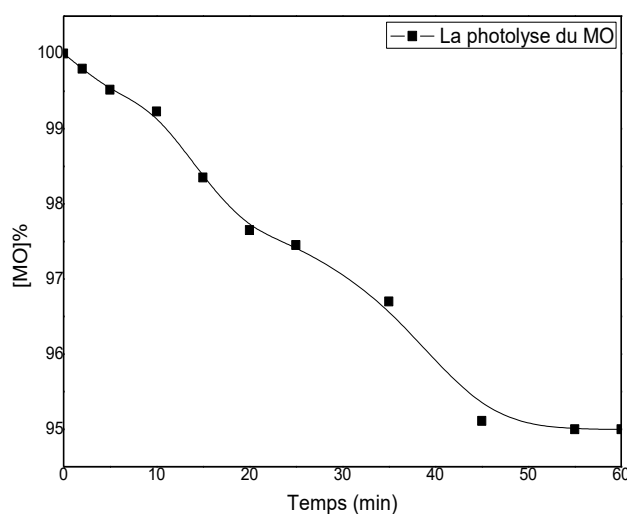


Figure 28 : Cinétique de la photolyse de MO.

IV.2.2. Photocatalyse :

L'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO, qu'elles soient pures ou dopées au Mn, a été évaluée en utilisant le méthyle orange (MO) comme polluant modèle. L'expérience a été réalisée sous irradiation d'une lampe de 10 W, avec une agitation de 150 tr/min, à température ambiante (25 ± 2 °C) pendant une heure. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers, filtrés avec des filtres seringue ($0,45 \mu\text{m}$ et $0,2 \mu\text{m}$) pour éliminer les particules de ZnO en suspension et obtenir des solutions claires, prêtes pour une analyse par spectrophotométrie UV-visible.

Les spectres d'absorption du MO, enregistrés dans le domaine visible pour différentes durées d'irradiation, présentent tous un maximum à 417,5 nm. Ce pic caractéristique permet de suivre la dégradation du colorant au cours du temps

L'évolution du rapport A_t/A_0 (où A_0 est l'absorbance initiale du MO et A_t celle mesurée à un instant) en fonction du temps d'irradiation met en évidence l'efficacité de la photodégradation induite par les nanoparticules. Une diminution progressive de ce rapport est observée, traduisant une dégradation significative du MO, accompagnée d'une décoloration visible de la solution.

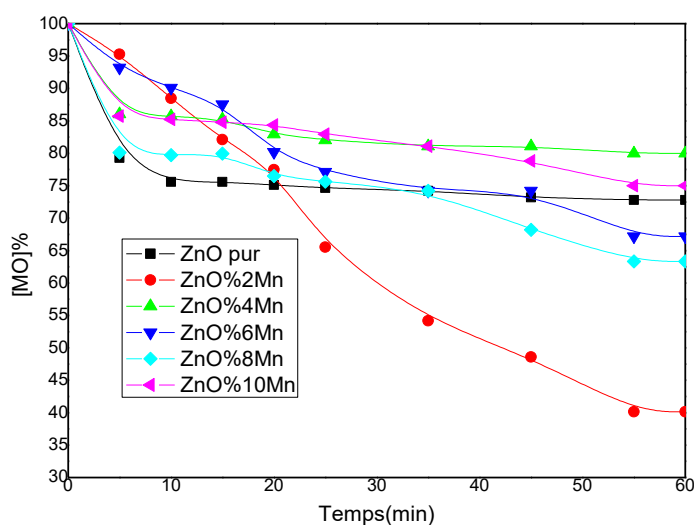


Figure 29 : La photocatalyse de MO sur ZnO pure et dopé

D'après la figure, les taux d'élimination du méthylorange (MO) après une heure d'irradiation varient en fonction de la concentration de dopage en manganèse (Mn) dans le ZnO. On observe ainsi un taux d'élimination d'environ 75 % pour le ZnO dopé à 2 % de Mn, ce qui constitue la performance la plus élevée parmi les échantillons testés.

À 4 % de Mn, ce taux chute à environ 20 %, puis remonte à 34 % pour un dopage à 6 %, et à 37 % pour 8 %. Enfin, une nouvelle baisse est constatée avec un taux de 25 % à 10 % de Mn.

Ces résultats indiquent que le dopage du ZnO avec 2 % de Mn offre la meilleure efficacité pour la dégradation du MO, suggérant que cette concentration est particulièrement favorable à l'activité photocatalytique du matériau.

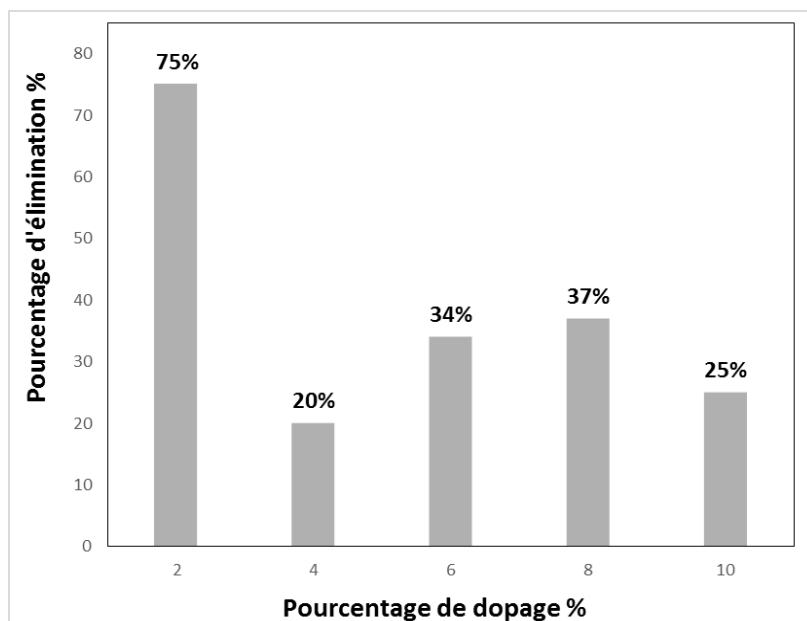


Figure 30 : Taux d'élimination de MO en fonction de pourcentage de dopage par Mn.

Les résultats de l'élimination de la matière organique (MO) en fonction du pourcentage de dopage par le manganèse (Mn) sont présentés sur la figure 30. Il en ressort que la valeur optimale de photodégradation est obtenue avec le ZnO dopé à 2 % de Mn. À ce taux de dopage, un taux de dégradation d'environ 75% est atteint après 60 minutes d'irradiation.

Conclusion :

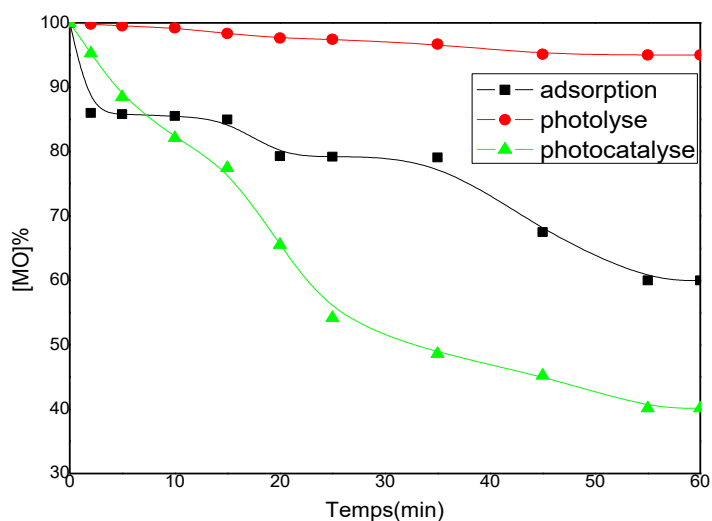


Figure 31 : Cinétique d'élimination du MO par adsorption, photolyse et photocatalyse.

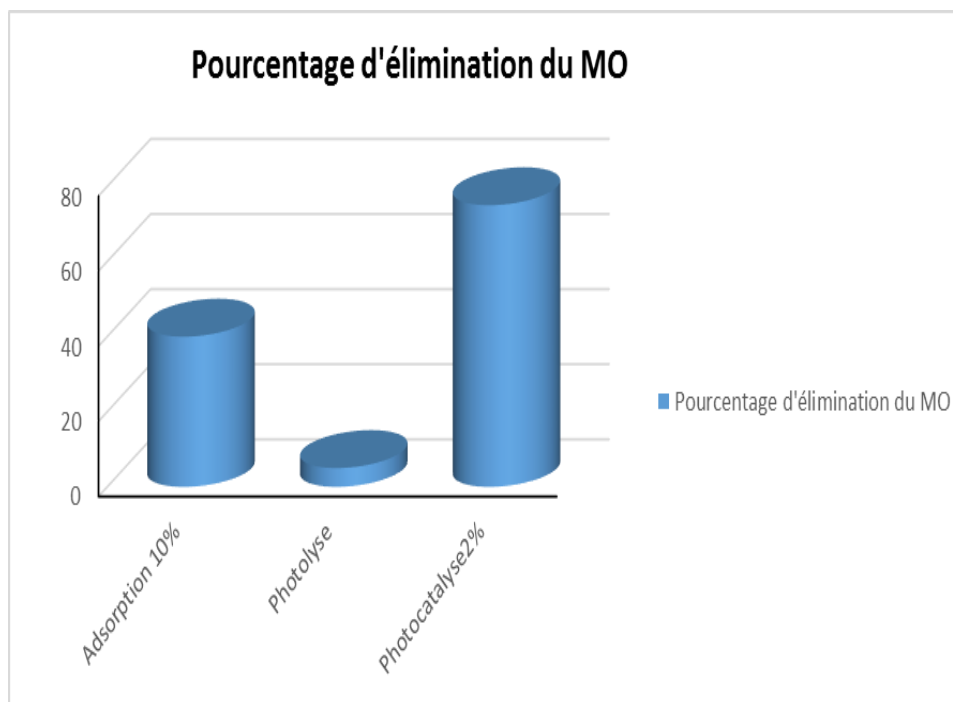


Figure 32 : Comparaison des résultats de la dégradation du MO par adsorption, photolyse et photocatalyse

La photocatalyse s'avère être la méthode la plus efficace pour l'élimination de la matière organique (MO), affichant le pourcentage d'élimination le plus élevé sur l'ensemble de la durée étudiée. En comparaison, la photolyse seule se révèle inefficace, tandis que l'adsorption montre un effet modéré.

Ainsi, les deux figures confirment clairement l'ordre d'efficacité suivant :

Photocatalyse > Adsorption > Photolyse.

La photocatalyse permet non seulement une élimination plus rapide de la MO (comme le montre la Figure 31), mais également un pourcentage final d'élimination nettement supérieur (Figure 32).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le traitement de l'eau représente un enjeu crucial pour de nombreux pays, que ce soit pour la rendre potable ou pour traiter les rejets urbains et industriels. Ces effluents sont souvent chargés en contaminants chimiques issus de divers secteurs, tels que les industries chimique, pharmaceutique, cosmétique, pétrolière ou agroalimentaire. Ces polluants provoquent de graves déséquilibres dans les écosystèmes aquatiques et constituent une menace pour la santé humaine. Certains, en raison de leur grande stabilité chimique, sont particulièrement difficiles à éliminer. Ce travail vise à étudier l'élimination d'un polluant organique couramment retrouvé dans les effluents de l'industrie textile : le colorant azoïque Méthyle Orange (MO). La stratégie proposée repose sur un procédé de traitement en deux étapes. La première consiste en une phase d'adsorption servant de prétraitement, suivie d'un procédé d'oxydation avancée (POA) basé sur la photocatalyse hétérogène. L'ensemble du traitement utilise des matériaux locaux, économiques et respectueux de l'environnement.

Des expériences ont été menées afin d'étudier la cinétique d'adsorption en solution à la surface d'un catalyseur, ainsi que la photocatalyse en présence de lumière, toujours à la surface du même catalyseur, pour le composé organique (MO). Cette étude visait à évaluer l'efficacité de ces deux procédés dans l'élimination de ce polluant du milieu aquatique.

Les résultats obtenus sont encourageants et montrent que :

- La photolyse du substrat s'avère très lente lorsqu'elle est exposée à une lumière solaire artificielle à 450 et 465 nm.
- L'utilisation de l'oxyde de zinc seule n'a pas induit une performance significative sur le pouvoir oxydant du système.

L'étude paramétrique et cinétique a souligné que :

- La masse optimale de l'oxyde de zinc utilisée pour induire une bonne disparition du MO était de 1 g/L.
- L'exposition du système (adsorption) à la lumière artificielle a montré une amélioration significative de l'élimination du polluant.
- L'élimination chimique par photocatalyse a été jugée plus efficace que celle par adsorption, en raison de sa capacité à éliminer les polluants plus rapidement.

Perspectives :

Caractérisation du ZnO : Il est essentiel de procéder à la caractérisation du ZnO en utilisant diverses techniques, notamment :

- Spectroscopie UV-visible
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Spectroscopie RMN
- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS)
- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Analyse thermique différentielle (ATD)
- Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

Identification des intermédiaires réactionnels : Comprendre les intermédiaires formés lors de la dégradation permettra de mieux mettre en évidence les mécanismes impliqués dans le milieu aquatique.

Utilisation d'autres méthodes d'évaluation : Il est recommandé d'explorer d'autres méthodes pour évaluer l'efficacité des traitements.

Analyses supplémentaires : Compléter l'analyse par d'autres méthodes plus sensibles, telles que :

- Méthode de dilution en milieu liquide (détermination plus précise de la CMI)
- Microdilution en microplaque (96 puits)
- Méthode par disque imprégné

Autres activités biologiques: D'autres activités biologiques peuvent également être explorées, telles que les activités anti-inflammatoires, antioxydantes, antifongiques, entre autres, afin d'élargir le champ d'application des nanoparticules étudiées.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Sebillotte, M., *Les Mondes de l'agriculture: une recherche pour demain*. 1996.
2. Crini, G., et al., *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application* 2009: Presses Univ. Franche-Comté.
3. BENMEDDAH, T. and F. BENMEDDAH, *Synthèse des composites d'oxyde de fer. Application catalytique*. 2022.
4. Yahyaoui, A., *Les effets de l'exposition aux nanoparticules sur la germination et le développement d'un modèle alternatif végétal*, 2021, Université Badji Mokhtar de Annaba (Algérie).
5. ALILI, R., *Etude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par le procédé Sol-Gel*, Université Kasdi-Merbah Ouargla.
6. Tariq, J., *Réalisation et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc type-P: Étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques*. 2022.
7. Delpeux-Ouldriane, S.D., *Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux*, 2010, Université d'Orléans.
8. Benramache, S., *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*, 2012, Université Mohamed Khider-Biskra.
9. RKHIOUI, A., *Etude et modélisation des propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués III-V et II-VI*. 2018.
10. Soumahoro, I., *Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au molybdène et à l'ytterbium, pour des applications photovoltaïques*. 2012.
11. Dadi, R., *Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne*, 2019, Université Paris-Nord-Paris XIII.
12. Beddiar, H., *Valorisation et étude des activités de deux espèces de la flore Algérienne "Clinopodium nepeta et Daucus crinitus"*, 2024, Université Echahid Cheikh Larbi-Tebessi-Tébessa.
13. LAOUINI, S.E., *Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de Phoenix dactylifera L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf)*, 2014, Université Mohamed Khider Biskra.
14. Guillot-Chene, P., *Un agoniste de TLR3 best in class bientôt en clinique: Le TL-532, une nouvelle approche thérapeutique en immuno-oncologie*. Innovations & Thérapeutiques en Oncologie, 2021. **7**(1): p. 51-56.
15. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. **24**(3): p. 209-238.
16. HOSNI, A. and H.A.A.E. NEGGAZ, *Adsorption des composants organique sur des substances naturelles Des argiles de Tissemsilt*, 2022.
17. Boumaza, S., *Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants*, 2015.
18. Mabrouki, H., *Elimination d'un polluant organique (Basic Fuchsin) par) 2O2/H2+ procédé Fenton (Fe*.
19. Évrard 1, R. and P. Le Maléfan 2, *Une marge de la psychopathologie contemporaine: les «enfants indigo»*. L'Information psychiatrique, 2010(5): p. 413-421.
20. Piard, J., et al., *L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée: c'est possible!* Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2017. **111**(996): p. 861-893.

21. Ayaria, S., N. Besbes, and B. Jamoussi, *PTHALOCYANINS: SYNTHESSES AND PROPERTIES LES PHTHALOCYANINES: SYNTHESSES ET PROPRIETES*.
22. Hamon, C., et al., *Usages et transformation de l'hématite dans le Néolithique ancien d'Europe du Nord-Ouest*. Antropol Praehist, 2016. **125**: p. 45-61.
23. Trifi, I.M., *Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée*, 2012, Université Paris-Est.
24. dans l'Eau, C.B., *Effet des Tensioactifs sur la Dégradation Sonochimique du Colorant Bleu de*.
25. Callame, B. and J. Debyser, *Observations sur les mouvements des diatomées à la surface des sédiments marins de la zone intercotidale*. Vie et Milieu, 1954. **5**(2): p. 243-249.
26. Sedira, N., *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*, 2013, University of Souk Ahras.
27. BENAICHOUBA, F., *Etude de l'élimination de colorant issu de l'industrie de textile par procédé d'adsorption en milieux aqueux: Application au traitement des rejets réels*. 2019.
28. Berez, A., *Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers: étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption/désorption en réacteur fermé et colonne de percolation*, 2015, Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie).
29. Aissou, A. and M. Sissani, *Synthèse et caractérisation d'une série de colorants azoïques dérivés du salicylaldéhyde*, 2017, UMMTO.
30. Bouna, L., *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*, 2012, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Université Cadi Ayyad
31. mes amis Houssem, A. and M. Oussama, *Je dédie ce modeste travail à: A la mémoire de ma chère mère qui est toujours présente dans mon cœur A ma chère belle-mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée*. 2014.
32. Khennaoui, B. and A. Malouki Moulay, *Elimination de deux polluants organiques par photo-induction en phase homogène et hétérogène et par adsorption sur des supports inorganiques locaux*, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
33. Tatangelo, A., *Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes: application aux effluents de traitement de surfaces*, 2006, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
34. Mermet, L., *Stratégies pour la gestion de l'environnement: la nature comme jeu de société?* 1992.
35. Trabelsi, S., *Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques: application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir"*, 2011, Université Paris-Est; Institut National des Sciences Appliquées et de
36. Barriuso, E., et al., *Les pesticides et les polluants organiques des sols. Etude et gestion des sols*, 1996. **3**(4): p. 279-296.
37. Nabila, R., *Traitement des eaux usées par boues activée «Cas de la station d'épuration de la ville de Ain Defla»*. 2019.
38. Benhamed, I., *Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique*, 2015, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Université des Sciences et

39. Fadhloune, A., H.M. Cheurfa, and S. Kiamouche, *Elimination de la rhodamine B par photocatalyse en phase aqueuse*. 2019.
40. BADENE, R., *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX POUR UNE ADSORPTION EFFICACE DE CO2 DU GAZ NATUREL*. 2023.
41. KHENFOUSSI, M., C. BOULGHITI, and A. ARROUSSI, *Dépollution des eaux usées par un biosorbant*, 2019, Université Ahmed Draia-ADRAR.
42. Jaffel, H., *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution: cas du plâtre*, 2006, Ecole Polytechnique X.
43. HACHANI, M.A. and O. BRELLA, *Contrubition à l'étude des instabilites d'écoulement dans une géométrie carrée*.
44. Duc, M., *Contribution a l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes*, 2002, Ecole Centrale Paris.
45. LOUAMI, W. and S. AFFANE, *Elimination d'un polluant métallique des eaux métallifères par adsorption sur un polymère synthétisé*, 2020, université ibn khaldoun-tiaret.
46. Benkartoussa, M. and S. Arris, *Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant*, 2021, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés
47. MORALES-OSPINO, R., A. CELZARD, and V. FIERRO, *L'adsorption de l'hydrogène dans les matériaux poreux*. Stockage de l'hydrogène: Un large éventail de solutions, 2025: p. 379.
48. Maltais, C., *Étude spectroscopique des nitriles sur le [beta]-Mo₂C et analyse quantitative des alkylidènes* 2006: Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa.
49. Ayral, C., *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, 2009, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.
50. de Oliveira, T.F., *ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES INSTITUT DE CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE EQUIPE PROCEDES*, 2011, Université d'Orléans.
51. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, 2008, Université de Marne la Vallée.
52. MOKHBI, Y., *Étude de la photocatalyse hétérogène couplée à un procédé de dépollution pour le traitement des eaux huileuses*, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
53. Badis, A.I., *Présentée pour obtenir LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES*, UNIVERSITE Abdelhamid Ibn Badis MOSTAGANEM.
54. Yasmine, M.D. and F. BELHALFAOUI, *Dégradation d'un polluant organique par la photocatalyse hétérogène*.
55. Bardey, S., *Photocatalyse bimétallique appliquée aux carburants solaires*, 2020, Université de Strasbourg.
56. Simon, J., B. Dauby, and S. Nonet, *Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)*. Revue scientifique des ISILF, 2008. **22**: p. 18-20.
57. Arlie, N., *Réactivité de radicaux inorganiques, CO₃^{·-}-et Cl[·]/Cl₂^{·-}-en solution aqueuse*, 2012, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

58. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau, 2009. **22**(4): p. 535-564.
59. Amichi, H. and M.H. BELMAHI, *SIMULATION DYNAMIQUE D'UN SYSTEME D'OXYDATION AVANCE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX*. 2024.
60. Nawel, M.B., *L'effet du magnétisme sur la synthèse de la polyaniline par polymérisation interfaciale*.
61. Skoog, D.A. and D.M. West, *Chimie analytique* 2015: De Boeck Supérieur.
62. NAIMI, M., *Cahier technique-1: Technologie et maintenance des équipements de laboratoires des Sciences de la Nature et de la Vie*.
63. Tidmimt, I., *Etude de la coque du grignon d'olive*, 2024, UMMTO.
64. Perrenoud, A., *La population de Genève du seizième au début du dix-neuvième siècle*. Vol. 47. 1979: Librairie Droz.
65. Joret, N., *Stérilisation basse température: Influence de la charge sur la concentration en peroxyde d'hydrogène gazeux*, 1992, Université de Strasbourg.
66. Mamadou, R.S., et al., *Etude phytochimique, activités antiradicalaire, antibactérienne et antifongique d'extraits de Sebastiania chamaelea (L.) Müll. Arg.* Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 2014. **37**: p. 10-17.
67. Basli, A., et al., *Activité antibactérienne des polyphénols extraits d'une plante médicinale de la flore d'Algérie: Origanum glandulosum Desf.* Phytothérapie, 2012. **10**(1): p. 2-9.
68. BENRAMDANE, A., *L'activité antibactérienne et antifongique de l'extrait aqueux de Cleome arabica L.(Ghardaïa cas de Oued Metlili)*. 2015.
69. OULD MOHAMED, S. and A. BACHA, *Adsorption des colorant< orange de methyle< par charbon actif*, 2018.
70. KHAOULA, D. and D. CHABANE, *Etude comparatif entre l'élimination chimique et biologique d'un polluant organique (méthyl orange) en milieu aquatique*, 2023, university center of abdalhafid boussouf-MILA.