



Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des Science  
Exactes et des Science de la nature et dela vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**FATTOUCHE Ikram**

Le : 18/06/2023

## Étude de l'élimination de colorant(bleu de méthylène) par un matériau céramique

---

### Jury :

Dr. SRITI Fatima Zohra	MCA	Université de Biskra	Présidente
Dr. DJOUDI Lynda	MCA	Université de Biskra	Examinatrice
Dr. BOUNAB Karima	MCA	Université de Biskra	promotrice

Année universitaire : 2022/2023

## *Remerciements*

Au début et avant tout, je rends grâce à Dieu ALLAH le tout puissant qui m'a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

Tout d'abord, je remercie **Dr. BOUNAB Karima** pour son encadrement constant, pour sa disponibilité, pour les notes constructives qu'elle m'a fournies ainsi que pour ses précieux conseils tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements vont également aux membres de jury d'avoir accepté de juger mon travail: **Dr. SRITI Fatima Zohra** et **Dr. DJOUDI Lynda**.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude sincère et profonde à

**Dr . MENASRA Hayet**

J'exprime tout vif remerciement toute **les personnes de notre laboratoire** de l'Université de Biskra et toutes les personnes qui ont contribué de près ou loin à mon diplôme.



*Merci*

## Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون"

صدق الله العظيم

**Je dédie ce modeste travail ;**

À la mémoire de **ma chère mère**, que Dieu repose son âme en paix, Je te promets maman que je ne te décevrai pas, et que tu feras toujours parti de ma vie♥♥.

À **mon père**, l'homme qui est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite pendant mes études. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, qu'Allah te préserve et te procure santé et longue vie.

À ma seule sœur et mes frères : **assma, alaa eddine, adnane, abd el-Kader** qui m'ont supporté dans tous les sens du terme.

À toutes les mains qui m'ont été tendues, en particulier à doctorante **Chaima Ben Brika**

Le sens de l'amitié et les sœurs ; mes amies proche **Rebiha, Najah, Rania, Sana, Ilham, Chahrazed**. Merci d'être toujours là pour moi...Merci d'être ce que vous êtes... Je vous aime fort.

À tout ma famille surtout **Amina, Chaima et Tina....**

*Ikram* ♥

# Sommaire

REMERCIEMENTS.....	I
DEDICACE.....	II
LISTE DES FIGURES.....	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
RÉFÉRENCES.....	3

## CHAPITRE I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION.....	4
I.1. GENERALITES SUR LES PEROVSKITES.....	4
I.1.1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE PEROVSKITE.....	4
I.1.2 CONDITIONS DE STABILITE DES PEROVSKITES.....	5
I.2 LE TITANATE DE BARIUM $BATiO_3$ .....	6
I.2.1 LES APPLICATIONS DE $BATiO_3$ .....	6
I.3 GENERALITES SUR LA PLANTE « <i>MORINGA OLEIFERA</i> ».....	6
I.3.1 ORIGINE ET REPARTITION GEOGRAPHIQUE.....	6
I.3.2 CLASSIFICATION DE LA PLANTE.....	7
I.3.3 LE ROLE DES METABOLITES DES PLANTES DANS LA LIAISON ET LA REDUCTION DES IONS METALLIQUES.....	7
I.3.4 LES PROPRIETES LES PLUS CONNUES ET LEUR UTILISATION.....	9
I.4 GENERALITES SUR LES NANOPARTICULES METALLIQUES ZNO.....	9
I.4.1 LES NANOPARTICULES.....	9
I.4.1.1 Définition de Nanoparticules.....	9
I.4.1.2 Origines des Nps.....	10
I.4.2 L' OXYDE DE ZINC.....	10
I.4.2.1 Définition de ZnO.....	10
I.4.2.2 Applications des Nps de ZnO.....	11
I.4.2.3 Méthodes de synthèse des NPs.....	12
I.4.2.4 Les propriétés de l'oxyde de zinc.....	13

<b>I.5 GENERALITES SUR LE COLORANT BM.....</b>	<b>16</b>
<b>I.5.1 DEFINITION DE BM.....</b>	<b>16</b>
<b>I.5.2 UTILISATIONS DE BM.....</b>	<b>17</b>
<b>I.5.3 TOXICITE DE BM.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5.4 LEGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT.....</b>	<b>18</b>
<b>I.6 LA PHOTOCATALYSE.....</b>	<b>19</b>
<b>I.6.1 DEFINITION.....</b>	<b>19</b>
<b>I.6.2 LES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.....</b>	<b>20</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>21</b>

## **CHAPITRE II :METHODES DE SYNTHESE ET THECHNIQUES DE CARACTERISATION**

<b>II.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>28</b>
<b>II.2PROTOCOLE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>28</b>
<b>II. 2. 1 LA SYNTHESE DES NPS DE ZNO PAR CHIMIE VERTE.....</b>	<b>28</b>
<i>II. 2. 1.1 Matériels et produits utilisées.....</i>	<i>28</i>
<i>II. 2. 1.2 Procédure de synthèse des NPs ZnO par chimie verte.....</i>	<i>29</i>
<i>II. 2. 1.3 Préparation de l'extrait de la plante.....</i>	<i>29</i>
<i>II. 2. 1.4 Synthèse des NPs ZnO.....</i>	<i>29</i>
<b>II. 2. 2 METHODE DE SYNTHESE DE <math>\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3</math>.....</b>	<b>30</b>
<i>II. 2. 2. 1 La méthode céramique.....</i>	<i>30</i>
<b>II. 3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>31</b>
<b>II. 3. 1 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....</b>	<b>31</b>
<i>II. 3. 1.1Principe.....</i>	<i>31</i>
<i>II. 3. 1.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....</i>	<i>32</i>
<b>II. 3. 2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR).....</b>	<b>32</b>
<i>II. 3. 2.1Principe.....</i>	<i>32</i>
<i>II. 3. 2.2 Préparation et identification des échantillons.....</i>	<i>33</i>
<b>II. 3. 3 LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....</b>	<b>33</b>
<i>II. 3. 3.1Principe.....</i>	<i>33</i>
<i>II. 3. 3.2 Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer Lambert).....</i>	<i>34</i>
<b>II. 3. 4 LA PHOTOCATALYSE.....</b>	<b>36</b>
<i>II. 3. 4.1Principe.....</i>	<i>36</i>

II. 3. 4.2 <i>Test catalytique</i> .....	37
REFERENCES .....	38
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
III.1. INTRODUCTION .....	40
III.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	40
III.2.1.LA SYNTHÈSE DES COMPOSITES $x$ ZNO/ (1-x) $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ .....	40
III.2.2. LA CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES NPS DE ZNO PURE .....	40
III.2.3. LA CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ PUR PAR DRX.....	42
III.2.4. LA CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES COMPOSITES $x$ ZNO / (1-x) $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ PAR DRX .....	44
III.2.5 ÉTUDE DE LA PHOTO DÉGRADATION SOLAIRE DU COLORANT EN CATALYSE HÉTÉROGÈNE .....	45
III.2.5.1 <i>détermination de l'énergie de la bande interdite</i> .....	45
III.2.5.2 <i>Courbe d'étalonnage</i> .....	47
III.2.5.3 <i>Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique</i> .....	51
REFERENCES .....	54
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	55

# Liste des figures

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LA <b>FIGURE I. 1</b> DONNE UNE REPRESENTATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE DE LA STRUCTURE PEROVSKITE IDEALE CUBIQUE (I.4A) ET D'UN EMPILEMENT REGULIER D'OCTAEDRES $BO_6$ (I.4B). CE TYPE DE DESCRIPTION EST TRES UTILE POUR VISUALISER LES DISTORSIONS STRUCTURALES RESULTANT DE LA ROTATION (OU TILT) DES OCTAEDRES $BO_6$ ENTRAINANT UNE BAISSSE DE LA SYMETRIE ET L'APPARITION DE DEFATS STRUCTURAUX <sup>[1]</sup> .....	4
<b>FIGURE I. 2:</b> LA PLANTE « MORINGA OLEIFERA » .....	7
<b>FIGURE I. 4:</b> LE MECANISME CHIMIQUE DE LA FORMATION DES NANOPARTICULES DE $ZnO$ . .	8
<b>FIGURE I. 3:</b> LES PRINCIPAUX TYPES DE METABOLITES VEGETAUX IMPLIQUES DANS LA SYNTHESE DES NANOPARTICULES METALLIQUES: A - TERPENOÏDES (EUGENOL); B, C - FLAVONOÏDES (LUTEOLINE, QUERCETINE); D - UN HEXOSE REDUCTEUR A CHAINE OUVERTE; E, F - ACIDES AMINES (TRYPTOPHANE (E) ET TYROSINE (F)). .....	8
<b>FIGURE I. 5:</b> IDENTIFICATION DES DIFFERENTES PARTIES MORPHOLOGIQUES DE L'ARBRE MORINGA OLEIFERA ET DESCRIPTION DE SES USAGES TRADITIONNELS ET INDUSTRIELS <sup>[23]</sup> .....	9
<b>FIGURE I. 6:</b> LA POUDRE D'OXYDE DE ZINC.....	11
<b>FIGURE I. 7:</b> SCHEMATISATION D'UNE COUCHE MINCE (A) ET D'UNE NANOPARTICULE (B) DE $ZnO$ AUX FONCTIONNALITES MULTIPLES POUR DES APPLICATIONS DIVERSES <sup>[39]</sup> .....	11
<b>FIGURE I. 8:</b> SCHEMA ILLUSTRANT LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHESE DES NANOPARTICULES [41]. .....	12
<b>FIGURE I. 9:</b> REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES TROIS FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES DU $ZnO$ SOIT (A) : <i>wurtzite</i> (hexagonale) (B) : <i>zincblende</i> (cubique a faces centrees, CFC) ET (C) : <i>rocksalt</i> . LES SPHERES NOIRES ET GRISES REPRESENTENT RESPECTIVEMENT LES ATOMES DE ZINC ET D'OXYGENE <sup>[54]</sup> .....	14
<b>FIGURE I. 10:</b> A) COLORANT DE BLEU DE METHYLENE .....	16

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET THECHNIQUES DE CARACTERISATION

<b>FIGURE II. 1:</b> LES ETAPES DE PREPARATION DE NANOPARTICULES DE $ZnO$ .....	30
<b>FIGURE II. 2:</b> SCHEMA DE PRINCIPE DU DIFFRACTOMETRE DE RAYONS X <sup>[4]</sup> .....	31
<b>FIGURE II. 3:</b> APPAREIL DE DIFFRACTION DES RAYONS X <sup>[6]</sup> .....	32

<b>FIGURE II. 4:</b> SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE A TRANSFORMEE DE FOURIER <sup>[8]</sup> .	33
<b>FIGURE II. 5:</b> REPRESENTATION SCHEMATIQUE QUI MONTRE LA MESURE D' ABSORBANCE...	34
<b>FIGURE II. 6:</b> PHOTOGRAPHIE DU SPECTROPHOTOMETRE <i>UV – Vis</i> .	35
<b>FIGURE II. 7:</b> SCHEMA DE PRINCIPE DE LA FORMATION D'UNE PAIRE $E^-/H^+$ .	36
<b>FIGURE II. 9:</b> SCHEMA DU REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE.	37
<b>FIGURE II. 8:</b> PRINCIPE DE LA PHOTO CATALYSE.	37

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>FIGURE III. 1 :</b> SPECTRE FTIR DE L' ECHANTILLON ZNO SYNTHETISE PAR LA METHODE CHIMIE VERTE APRES ET AVANT CALCINATION.	41
<b>FIGURE III. 2:</b> DIFFRACTOGRAMME DE L' ECHANTILLON ZNO PURE.	42
<b>FIGURE III. 3:</b> DIFFRACTOGRAMME DE L' ECHANTILLON $BA_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ PURE.	43
<b>FIGURE III. 4:</b> DIFFRACTOGRAMME DE LA PHASE PARASITE $BAWO_4$ .	44
<b>FIGURE III. 5:</b> DIFRACTOGRAMMES DES COMPOSITES $ZNO/ BA_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ .	45
<b>FIGURE III. 6:</b> SPECTRES D' ABSORPTION DES $x ZNO / (1-x)BA_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ (L' EN CART MONTRE $(AHY)^{1/2}$ ).	46
<b>FIGURE III. 7:</b> SPECTRE D' ABSORPTION DU BLEU DE METHYLENE <sup>[8]</sup> .	47
<b>FIGURE III. 8:</b> COURBE D' ETALONNAGE DU BLEU DE METHYLENE <sup>[8]</sup> .	47
<b>FIGURE III. 9:(A)</b> SPECTRE D' ABSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (25% $BA_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ , 75% ZNO).	49
<b>FIGURE III. 10 :</b> (A) SPECTRE D' ABSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (50% $BA_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ , 50% ZNO).	49
<b>FIGURE III. 11:</b> (A) SPECTRE D' ABSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (75% $BA_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ , 25% ZNO).	49
<b>FIGURE III. 12:(A)</b> SPECTRE D' ABSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (ZNO).	50
<b>FIGURE III. 13:</b> HISTOGRAMME MONTRE LE RENDEMENT DE DEGRADATION DE BM APRES 180 MIN D' IRRADIATIONSOLAIRE.	50
<b>FIGURE III. 14:</b> ÉVOLUTION DE $LN(A_0/A)$ EN FONCTION DE TEMPS.	52



# Liste des tableaux

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>TABLEAU I. 1:</b> CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES PRINCIPALES DU ZINC <sup>[56]</sup> .....	15
<b>TABLEAU I. 2:</b> PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BLEU DE METHYLENE. ....	17
<b>TABLEAU I. 3:</b> VALEURS LIMITES DE QUELQUES PARAMETRES POUR LES EFFLUENTS TEXTILES, JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26. ....	18
<b>TABLEAU I. 4 :</b> ENERGIE DE BANDE INTERDITE ET LONGUEUR D'ONDE D'ACTIVATION DES DIFFERENTS SEMI-CONDUCTEURS. S. MALATO, 1999. ....	19

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>TABLEAU III. 1:</b> LES COMPOSITES SYNTHETISES .....	40
<b>TABLEAU III. 2:</b> LES VALEURS DES CONSTANTES DE VITESSES KAPP ET LA REGRESSION LINEAIRE R <sup>2</sup> DE CHAQUE EXPERIENCE.....	52

### Introduction générale

L'industrialisation rapide, la progression de la civilisation humaine et l'utilisation croissante des combustibles fossiles traditionnels se sont ensuivies dans les limites extrêmes de la pollution de l'air, de l'eau et du sol. On observe qu'au cours des dernières décennies, l'utilisation abusive de pesticides, de produits chimiques industriels, de produits pharmaceutiques et de soins personnels, de colorants organiques et de sous-produits de combustion a entraîné leur accumulation indésirable dans l'environnement. Parmi ceux-ci, les colorants organiques ont été largement utilisés dans des industries telles que le tissu, les meubles, l'alimentation et la peinture. On estime qu'environ 30 à 40 % de ces colorants sous forme d'« eaux usées de colorants » sont rejetés (accidentellement ou sans prétraitement) dans les cours d'eau, causant des problèmes environnementaux et sanitaires. Quelques-uns de ces colorants solubles dans l'eau empêchent la lumière du soleil de causer des dommages à la vie aquatique. Certains autres colorants exposés à la lumière du soleil se décomposent et génèrent des sous-produits cancérogènes. Le niveau croissant de pollution a forcé les scientifiques à rechercher de nouveaux mécanismes plus efficaces pour réduire la pollution.

Les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées telles que l'adsorption du charbon actif et la filtration sont devenues inefficaces d'un point de vue économique ou laissent des polluants secondaires. Parmi les méthodes de traitement établies l'oxydation photocatalytique utilisant un matériau semi-conducteur comme catalyseur. Par conséquent, le matériau semi-conducteur en tant que photocatalyseur devrait être à la fois complémentaire à une approche plus conventionnelle pour la déviation des déchets chimiques dangereux et la production d'énergie <sup>[1-2-3]</sup>.

La photocatalyse hétérogène est un processus initié par la photogénération dans un matériau semi-conducteur irradié avec des photons à bande interdite, d'électrons et des trous au niveau des bandes de conduction et de valence, respectivement. Les charges électron-trou, après migration vers l'interphase du catalyseur, peuvent initier des réactions couplées de réduction et d'oxydation, respectivement avec des accepteurs d'électrons et des espèces de donneurs d'électrons adsorbés sur ou près de la surface du semi-conducteur <sup>[4-5]</sup>.

La nanoscience, la nanotechnologie et la science des matériaux sont aujourd'hui sur la voie d'une nouvelle renaissance scientifique et d'une vision scientifique profonde. Les

oxydes en tant que nanocatalyseurs utilisés dans divers domaines de catalyse, y compris la photocatalyse, ont été largement étudiés ces derniers temps, en raison de leur faible coût, de leur haute réactivité et de leur faible toxicité. Divers matériaux tels que les pérovskites ont été explorés comme photocatalyseurs et ils se sont montrés très efficaces.

Afin de participer au développement de l'ingénierie environnementale, une synthèse des matériaux amis à l'environnement a été réalisée pour la mise en œuvre d'un procédé de photocatalyse hétérogène dans le contexte de la chimie verte, il s'agit des particules de ZnO synthétisées avec une méthode facile immobilisées sur un support naturel.

L'oxyde de Zinc ZnO est considéré comme un matériau photocatalytique prototype pendant plusieurs décennies. La cinétique du porteur de charge détermine les propriétés photocatalytiques des matériaux au ZnO. On trouve aussi Le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) est l'un des oxydes de type pérovskite les plus étudiés, depuis la description de la structure cristalline de la pérovskite par V. M. Goldschmidt<sup>[6]</sup> et sa détermination ultérieure par H. D. Megaw<sup>[7]</sup>

Ce travail a pour but de synthétiser des semi-conducteurs combinés, dont l'oxyde de Zinc préparé par la méthode synthèse verte; ce dernier sera combiné avec Le titanate de baryum. Ces matériaux seront testés dans la photodégradation du colorant bleu de méthylène sous irradiation solaire. Ce mémoire est composé de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** présente une étude bibliographique sur les termes-clés découlant de la stratégie de travail choisie le long de cette mémoire, tel que la structure pérovskite, la synthèse verte, les nanoparticules et la photocatalyse.
- **Le deuxième chapitre** a pour vocation de présenter la description de l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que le protocole expérimental suivis lors de l'étude de l'adsorption du colorant choisi pour la dégradation photocatalytique des colorants.
- **Le troisième chapitre** s'attèle à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, morphologiques et photocatalytiques, obtenus sur les différents matériaux photocatalyseurs.

## Références

- [1] Rao AN, Sivasankar B, Sadasivam V ,Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst, *J Mol Catal A Chem*, 306 (2009) 77–81.
- [2] Rauf MA, Ashraf SS , Radiation induced degradation of dyes—an overview. *J Hazard Mater*, 166 (2009)6–16.
- [3] Akyol A, Bayramoglu M , The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor, *Chem Eng Process*, 47 (2008) 2150–2156
- [4] R. Cardoso, S. Amorim, G. Scaratti, C. Moura-Nickel, Rodrigo P. Moreira, G. Li Puma and R. Moreira., Structural, optical and photocatalytic properties of erbium (Er<sup>3+</sup>) and yttrium (Y<sup>3+</sup>) doped TiO<sub>2</sub> thin films with remarkable self-cleaning super-hydrophilic properties, *RSC Adv*, 10 (2020) 17247-17254.
- [5] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surf. Sci, Rep*, 63 (2008) 515.
- [6] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 14 (1926) 477–485.
- [7] H.D. Megaw, *Nature*, 155 (1945) 484–485.

**CHAPITRE I : ETUDE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

### Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans divers domaines tel que : les peintures, les plastiques, l'industrie agroalimentaire, l'industrie des textiles....

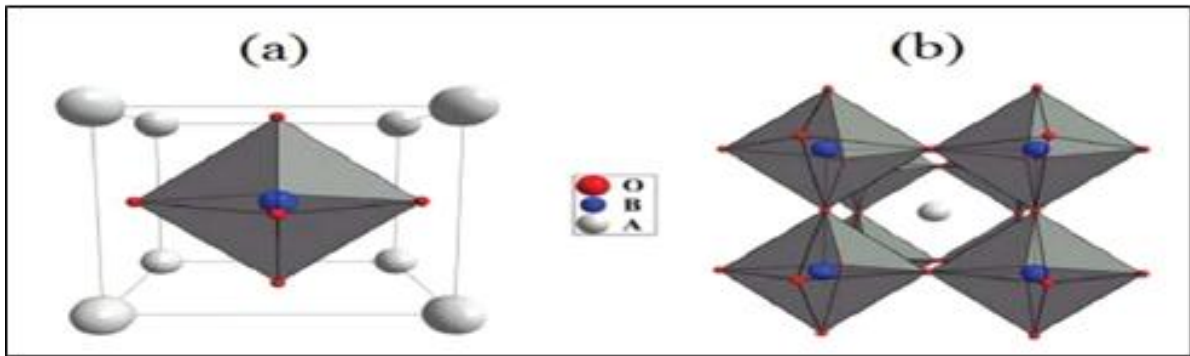
La photocatalyse est la technique la plus performante pour la dégradation de ces colorants et la plus distinctive pour l'élimination des contaminants. Tous les polluants aquatiques organiques ou inorganiques toxiques peuvent être complètement minéralisés par cette technique en substances plus biodégradables et sans danger pour l'environnement à faible coût. De ce fait, ce chapitre est dans l'objectif de présenter d'une part, quelques généralités sur les oxydes photocatalyseurs. D'autre part, nous allons marquer une description générale sur les colorants, la synthèse verte des nanoparticules, la structure pérovskite et la photocatalyse.

### I.1. Généralités sur les pérovskites

#### I.1.1 Description de la structure pérovskite

La structure cristalline idéale de ce type d'oxyde est cubique simple et appartient au groupé d'espace  $Pm3m$ . C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle :-Le cation A, de rayon ionique plus grand, occupe les sommets du cube, il se trouve dans une cavité cube octaédrique d'oxygène formée par 8 octaèdres  $BO_6$ . Il présente une coordination 12 ; Le cation B, de rayon ionique plus faible, occupe le centre du cube, il est entouré par 6 anions  $O^{2-}$  dans une coordination octaédrique ; Les anions  $O^{2-}$  sont situés aux centres des faces. Un anion  $O^{2-}$  est entouré par 2 cations B et 4 cations A. Cette structure peut être décrite comme un empilement relativement compact d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre constitue le site B et le centre de chaque cube octaèdre le site A.

La **Figure I. 1** donne une représentation de la maille élémentaire de la structure pérovskite idéale cubique (I.4a) et d'un empilement régulier d'octaèdres  $BO_6$  (I.4b). Ce type de description est très utile pour visualiser les distorsions structurales résultant de la rotation (ou tilt) des octaèdres  $BO_6$  entraînant une baisse de la symétrie et l'apparition de défauts structuraux <sup>[1]</sup>.



**Figure I. 1:** Différentes représentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde pérovskite  $ABO_3$  ; (a) maille élémentaire cubique et (b) structure tridimensionnelle de l'oxyde  $ABO_3$ .<sup>[1]</sup>

### I.1.2 Conditions de stabilité des pérovskites

La stabilité d'une structure pérovskite dépend fortement de la taille et la valence des cations A et B qui peuvent affecter considérablement sa symétrie. Dans le cas d'une structure idéale, l'empilement des octaèdres  $BO_6$  est parfaitement régulier et forme un réseau cubique où les cations métalliques occupent d'une manière ordonnée les sites A et B. Cependant, souvent un écart à l'idéalité est observé indiquant une distorsion de la structure due à une rotation des octaèdres et à une déviation des atomes par rapport à leur position initiale. Cette déformation se produit quand les rayons des cations A et B ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure. Les dimensions limites des cations A et B sont définies par un facteur de tolérance proposé par V. M. Goldschmidt (1926). Ce facteur relie le paramètre de la maille aux rayons des cations A et B. Il est utilisé comme critère de formation de la pérovskite et fournit des indications sur la stabilité de la structure. Il est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2}(R_O + R_B)}$$

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont respectivement les rayons des ions A, B et O et t le facteur de tolérance.

Expérimentalement une structure pérovskite peut être considérée comme étant stable si son facteur de tolérance est compris dans le domaine  $0.8 \leq t \leq 1.06$ . Selon la taille des cations A et B, plusieurs pérovskite de symétrie différente peuvent se former<sup>[2]</sup>.

### I.2 Le Titanate de Barium BaTiO<sub>3</sub>

Le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> (BT) est l'un des matériaux ferroélectriques les plus étudiés, en raison de sa structure relativement simple, qui facilite les calculs théoriques sur ses propriétés. Par ailleurs, sa synthèse est simple, il présente une bonne stabilité chimique et mécanique et peut également être facilement dopé<sup>[3]</sup>. En outre, il est relativement facile à densifier par frittage conventionnel. En effet, de par sa composition, il ne présente pas les problèmes de stabilité en température dus à la volatilité des alcalins et du bismuth que l'on peut rencontrer dans le cas de NBT, KBT ou KNN<sup>[4,5]</sup>.

#### I.2.1 Les applications de BaTiO<sub>3</sub>

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>, sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique depuis plus de 50 ans sous la forme de céramiques massives ou de monocristaux. Une permittivité diélectrique très élevée, ainsi que des propriétés piézoélectrique remarquables ont en effet permis leur développement en tant que matériaux pour condensateurs, actionneurs et capteurs. La possibilité d'intégrer ces structures a alors engendré l'apparition d'une multitude de nouvelles applications potentielles. Parmi celles-ci on trouve :

- Mémoires non-volatiles ferroélectriques (FRAM's pour Ferroelectric Random Access Memory)<sup>[10,11]</sup>.
- Cartes à puces dites « intelligentes » [ramtron]<sup>[12]</sup>.
- Mémoires dynamiques (DRAM's pour Dynamics Random Access Memory)<sup>[11]</sup>.
- Condensateurs multicouches (MLCC's) ou (MLC's)<sup>[13]</sup>.
- Détecteurs pyroélectriques<sup>[15,16]</sup>.
- Thermistors PTCR<sup>[8,12]</sup>.
- Dispositifs piézoélectriques<sup>[14]</sup>.
- Fabrication des condensateurs à couche d'arrêt (BLC)<sup>[13]</sup>.
- Détecteurs de gaz<sup>[9]</sup>.
- Détecteurs d'humidité<sup>[16]</sup>.
- Capteurs et émetteurs d'ultrasons<sup>[6]</sup>.
- Appareils électro-optiques<sup>[7]</sup>.

### I.3 Généralités sur la plante « *Moringa Oleifera* »

#### I.3.1 Origine et répartition géographique

*Moringa Oleifera* est une plante originaire d'Asie du Sud que l'on trouve principalement dans les montagnes de l'Himalaya, du nord-est du Pakistan au nord du



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Bengale occidental (Inde) <sup>[17]</sup>. Aujourd'hui, elle est largement distribuée et cultivée dans de nombreuses régions tropicales et subtropicales du monde, notamment (Afrique, Arabie, Asie du Sud-Est, Amérique du Sud, Biskra(sidi-okba)..) <sup>[18]</sup>. Cet arbuste très résistant à la sécheresse, se retrouve au niveau des zones très arides comme le Sahara <sup>[19]</sup>. C'est l'un des aliments les plus couramment consommés sous sa forme fonctionnelle aujourd'hui, il regorge de nutriments qui augmentent sa valeur thérapeutique <sup>[20]</sup>, c'est pourquoi il a connu une augmentation significative dans plusieurs pays du monde.

### I.3.2 Classification de la plante

Depuis l'antiquité, *M. Oleifera* appartient à la classification suivante : <sup>[21]</sup>

- ✓ Royaume : plantae
- ✓ Sous-royaume : Tracheobionta
- ✓ Super Division : Spermatophyte
- ✓ Division : Magnoliophyta
- ✓ Classe : Magnoliopsida
- ✓ Sous-classe : Dilleniidae
- ✓ Ordre : Capparales
  
- ✓ Famille : Moringaceae
- ✓ Genre : *Moringa*
- ✓ Espèce : *Oleifera*

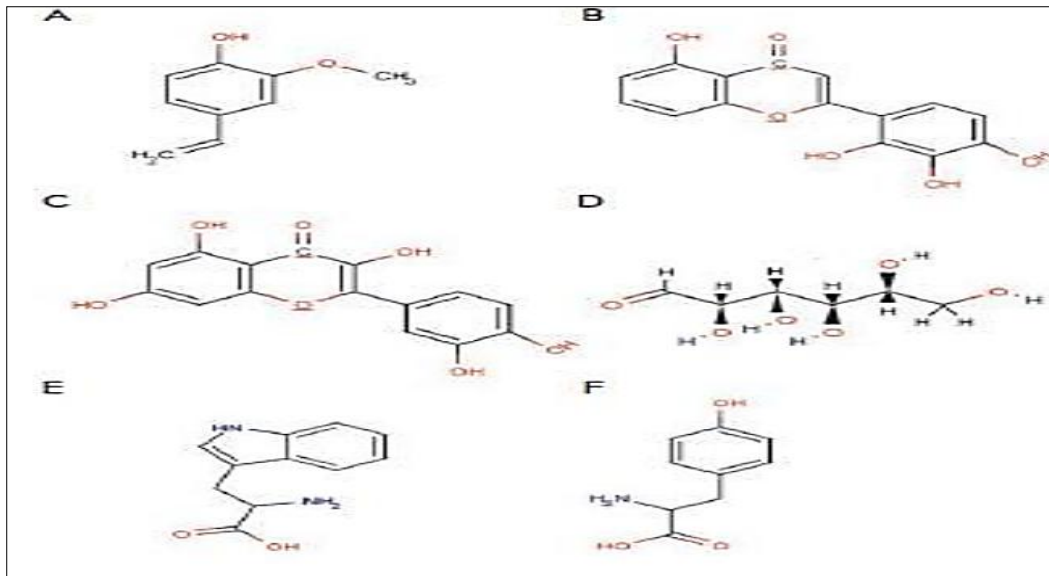


Figure I. 2: La plante « *Moringa Oleifera* »

### I.3.3 Le rôle des métabolites des plantes dans la liaison et la réduction des ions métalliques

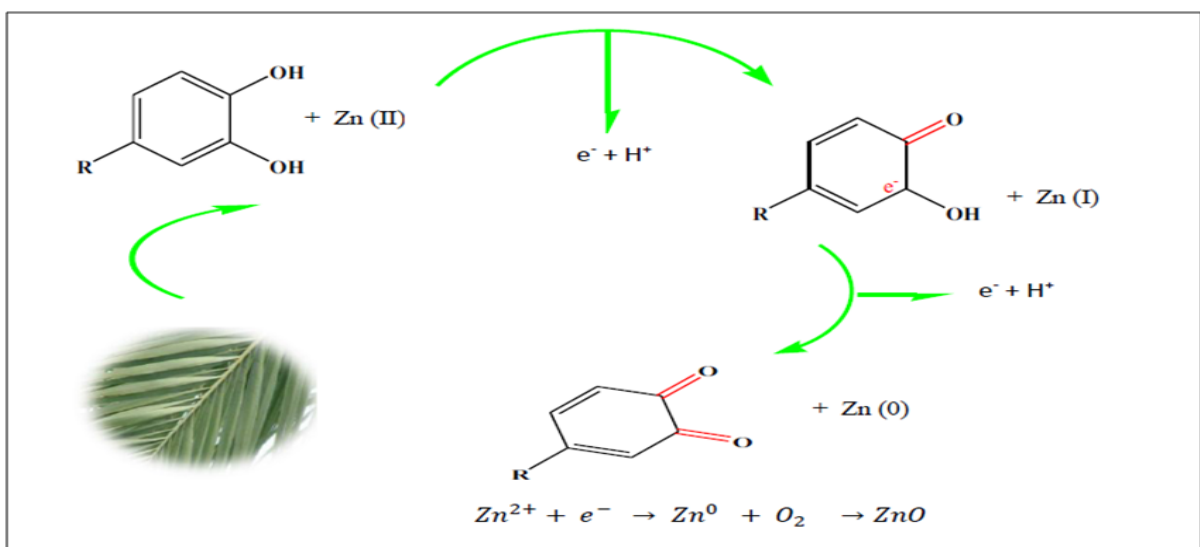
- Divers métabolites végétaux, y compris les terpénoïdes, les polyphénols, les sucres, les alcaloïdes, les acides phénoliques et les protéines, jouent un rôle important dans la bio réduction des ions métalliques, donnant des nanoparticules.

- Des exemples des principaux types de composés capables de réduire les ions métalliques sont représentés sur la Figure suivante: <sup>[22]</sup>



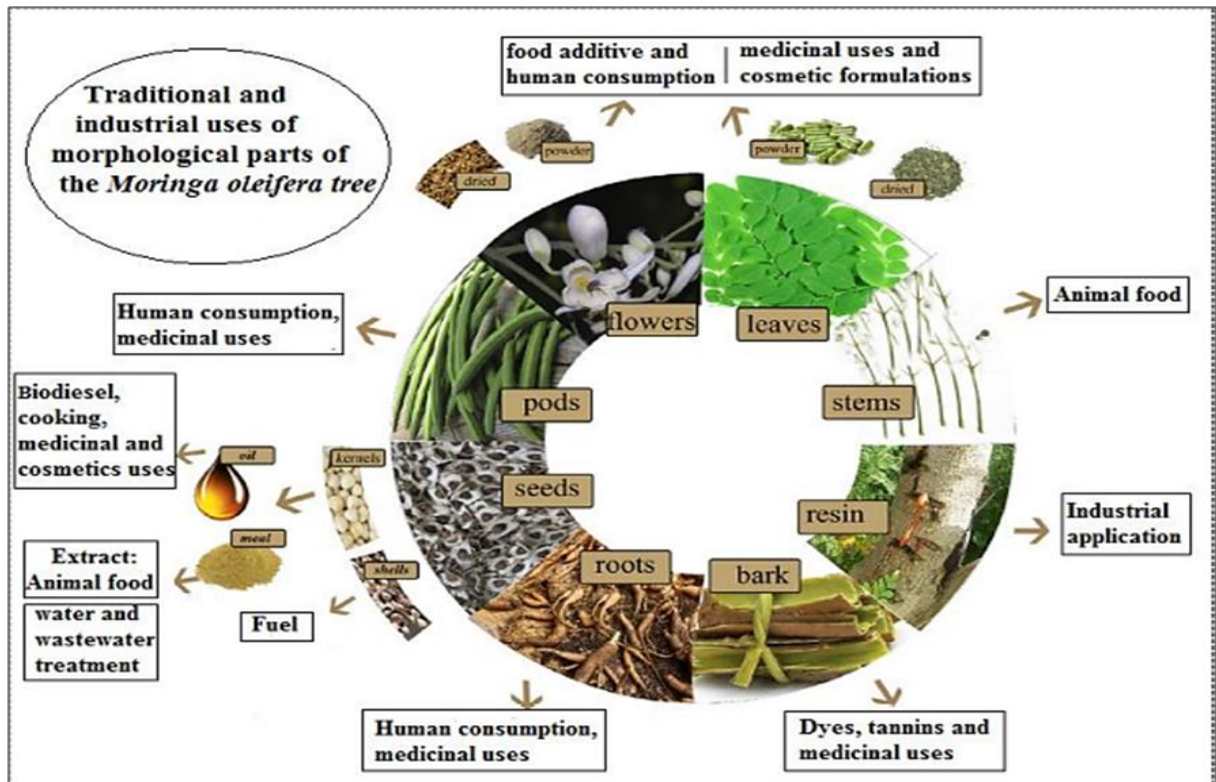
**Figure I. 3:** Les principaux types de métabolites végétaux impliqués dans la synthèse des nanoparticules métalliques: A - terpénoïdes (eugénol); B, C - flavonoïdes (lutéoline, quercétine); D - un hexose réducteur à chaîne ouverte; E, F - acides aminés (tryptophane (E) et tyrosine (F)).

Le mécanisme global de la formation de nanoparticules implique une phase d'activation initiale. C'est là que les ions métalliques sont réduits de leur état d'oxydation mono ou divalente à des états zérovalents et que se produit une nucléation hétérogène des atomes métalliques réduits. Elle est suivie par une phase de croissance appelée mûrissement d'Ostwald, la dissolution et la redéfinition de petites particules contiguës sur les surfaces de particules plus grosses. La phase de terminaison est l'étape finale où la plante extrait la capacité de stabiliser la nanoparticule métallique acquiert la conformation la plus favorable (plus stable) sur le plan énergétique (**Figure I.4**) [76].



**Figure I. 4:** Le mécanisme chimique de la formation des nanoparticules de ZnO.

### I.3.4 Les propriétés les plus connues et leur utilisation



**Figure I. 5:** Identification des différentes parties morphologiques de l'arbre Moringa Oleifera et description de ses usages traditionnels et industriels [23].

## I.4 Généralités sur les Nanoparticules métalliques ZnO

### I.4.1 Les Nanoparticules

#### I.4.1.1 Définition de Nanoparticules

Les nanoparticules (NP) sont généralement définies comme des particules d'une taille comprise entre 1 et 100 nm. Ces particules sont intéressantes car elles présentent des propriétés physiques et chimiques uniques et significativement différentes par rapport aux particules en vrac. Parmi toutes les nanoparticules, les nanoparticules d'oxydes métalliques sont largement utilisées en raison du nombre de nanoparticules produites annuellement par le secteur industriel [24]. Le terme NP fait référence à différentes classes de particules :

- NP à base de carbone : telles que les fullerènes, les nano feuillets de graphène, les nano fibres de carbone, le noir de carbone, les nano mousses de carbone.
- Métaux tels que l'argent, l'or, le cuivre et le fer, et oxydes métalliques tels que les oxydes de fer, de zinc et de cuivre.
- Les NP organiques, comme les polymères organiques.
- NP d'origine biologique [25].

En raison de leurs propriétés photoélectriques uniques, les nanoparticules métalliques sont composées uniquement de précurseurs métalliques. Par exemple, les nanoparticules de métaux nobles tels que le cuivre et l'argent ont une large plage d'absorption dans la région visible du spectre électromagnétique solaire et ainsi les NPS métalliques pénètrent en des applications dans de plusieurs domaines de recherche. Le revêtement de nanoparticules d'or est largement utilisé dans l'échantillonnage MEB (microscope électronique à balayage) pour améliorer le flux d'électrons, ce qui permet d'obtenir des images MEB de haute qualité <sup>[26]</sup>.

### I.4.1.2 Origines des Nps

#### I.4.1.2.1 Origine naturelle

Les NP sont abondantes dans la nature car elles sont produites dans de nombreux processus naturels, notamment les réactions photochimiques, les incendies de forêt, les éruptions volcaniques et l'érosion simple, ainsi que par les plantes et les animaux tels que la perte de peau et de cheveux <sup>[27]</sup>, les pulvérisations, les nuages et la tempête de sable <sup>[28]</sup>.

Les NP biologiques naturelles comprennent les bactéries, les champignons <sup>[29]</sup>, les virus (de tailles diverses mais sous forme de nanoparticules), les protéines (BSA, insuline, etc.), les lipides, les glucides (glucose, fructose, etc.) et d'autres biomolécules inorganiques (Niveau de nanoparticules) <sup>[30]</sup>.

#### I.4.1.2.2 origine artificielle

Ils sont produits intentionnellement par l'homme à l'échelle industrielle <sup>[31-32]</sup>. Utilisant différents matériaux tels que des oxydes métalliques, des métaux, des carbones, des polymères et des lipides <sup>[32]</sup>.

### I.4.2 l'oxyde de zinc

#### I.4.2.1 Définition de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) a beaucoup attiré l'attention de la communauté scientifique en tant que "matériau du futur". A partir de 1935 <sup>[33]</sup>. L'oxyde de zinc ZnO est une substance qui se présente sous sa forme naturelle en tant que «Zincite», l'oxyde de zinc existe sous forme de poudre blanche et est communément appelé zinc blanc insoluble dans l'eau, cependant, c'est un oxyde qui est soluble dans les solutions acides (sous forme  $Zn^{+2}$ ) et basique ( $Zn(OH)_4^{-2}$ ) <sup>[34]</sup>. Son point de fusion est de 1975 C° et sa masse molaire est de 81,38 g/mol <sup>[35]</sup>. Parmi les nanostructures d'oxydes métalliques, l'oxyde de zinc (ZnO) en tant qu'oxyde métallique multitâche est l'un des meilleurs oxydes métalliques en raison de ses applications dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, les matériaux solaires

(cellules solaires), les capteurs de gaz et les photos catalyseurs, etc. Cette large gamme d'applications dans la technologie de haut niveau retour à ses propriétés physico-chimiques uniques [36-37].

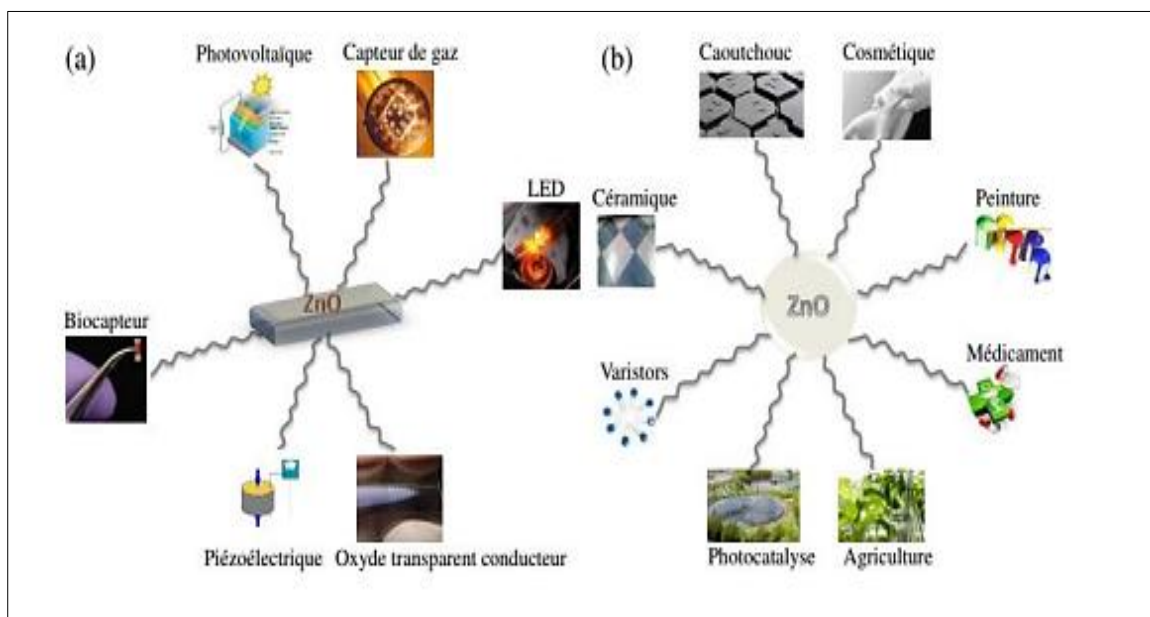


**Figure I. 6:** La poudre d'oxyde de Zinc.

### I.4.2.2 Applications des Nps de ZnO

Historiquement, l'utilisation du ZnO a d'abord été utilisée comme transducteur dans les récepteurs radio dans les années 1920 en raison de son effet piézoélectrique, puis expérimentée dans l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires, etc.)

Dans les années 1970 grande prospérité. Depuis les années 2000, la majeure partie de l'oxyde de zinc mondial synthétisé en poudres nanométriques est utilisé dans les industries du caoutchouc et du pneumatique (57% du marché) comme catalyseurs dans les procédés de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour la protection UV, l'agriculture, les cellules solaires céramiques et photovoltaïques comme fenêtres optiques. Ces dernières années, les performances catalytiques du ZnO ont également suscité un grand intérêt, notamment dans le domaine de la dépollution des eaux, où ses champs d'application

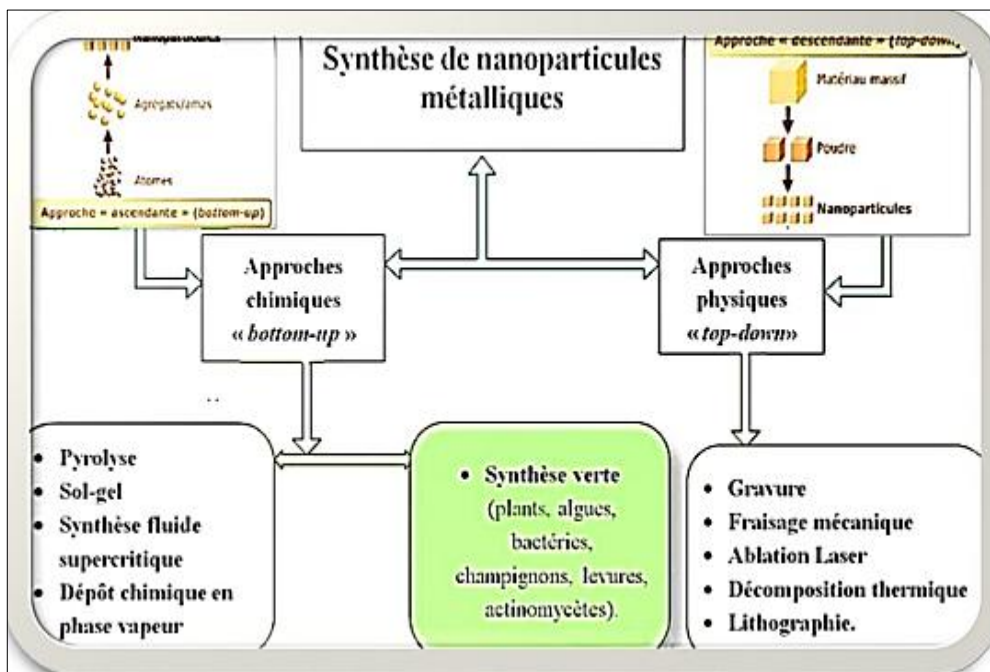


**Figure I. 7:** Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses [39].

sont très larges [38].

### I.4.2.3 Méthodes de synthèse des NPs

Les approches les plus couramment utilisées pour la synthèse de nanoparticules sont les approches ascendantes et descendantes. L'approche descendante est la technique physique de fraisage, de coupe et de façonnage des matériaux à l'aide d'outils. En revanche, l'approche ascendante est chimique ou biologique et est considérée comme le meilleur moyen de préparer des nanoparticules, dans lesquelles les atomes ou les molécules s'auto-assemblent en particules plus grosses, comme le montre la **Figure I. 8**[40].



**Figure I. 8:** Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules [41].

#### I.4.2.3.1 Méthodes physiques

Réunir la physique fondamentale (broyage à haute énergie, évaporation, condensation, procédés d'ablation laser, etc.) implique de réduire progressivement la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques[42]. Ces méthodes nécessitent l'utilisation de températures élevées ainsi que d'infrastructures lourdes pour leur mise en œuvre. Ces méthodes comprennent : le dépôt en phase vapeur (PVD) [44], le dépôt par évaporation thermique [45-46] et le dépôt par ablation laser [43]. Les méthodes physiques présentent des avantages tels qu'une synthèse rapide sans nécessiter de rayonnement ou d'autres réactifs nocifs comme agents réducteurs. Cependant, ces méthodes présentent

plusieurs inconvénients, notamment la contamination par les solvants, une distribution inégale, un faible rendement et une consommation d'énergie élevée [40].

### I.4.2.3.2 Méthodes chimiques

La synthèse chimique est définie comme l'obtention de substances chimiques composées à partir de substances simples. Le composé obtenu peut être soumis à une autre réaction dans une étape ultérieure pour obtenir des produits chimiques plus complexes [47]. L'avantage des méthodes chimiques est qu'elles sont plus simples et moins coûteuses à mettre en œuvre et permettent souvent un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes les plus pertinentes et les plus fréquemment rencontrées dans la littérature sont : les méthodes sol-gel, les méthodes solvothermiques/hydrothermiques, les méthodes d'électrodéposition et de précipitation [48]. Cette approche est faible pour les raisons suivantes : toxicité (solvant et catalyseur), faible sélectivité, température élevée, composition de produit indéfinie [49].

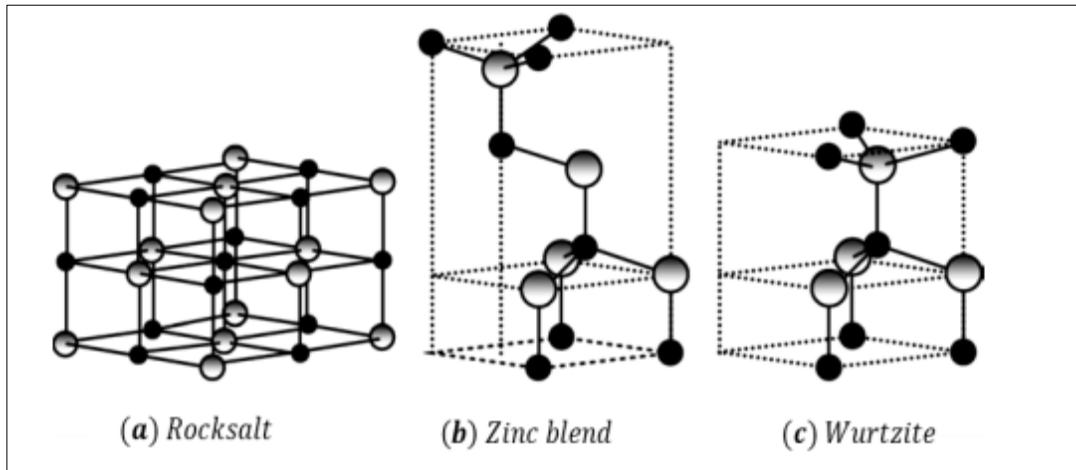
### I.4.2.3.3 la synthèse verte

À mesure que les processus physiques et chimiques deviennent coûteux, le besoin de biosynthèse des nanoparticules augmente. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microbes pour synthétiser les nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en opérant dans des milieux aqueux [50]. En raison de leur nature relativement polyvalente, les extraits de métabolites secondaires collectés à partir de sources biomoléculaires contiennent de nombreuses biomolécules, telles que des enzymes, des protéines, des flavonoïdes, des stérols, des triterpénoïdes, et des saponines, qui ont des propriétés réduites et antioxydantes pour réduire les composés métalliques dans les nanoparticules respectives [51].

### I.4.2.4 Les propriétés de l'oxyde de zinc

Parmi les avantages de l'oxyde de zinc ; effet piézoélectrique élevé ( $E_{33}=1.2\text{C/m}^2$ , le plus élevé parmi tous les semi-conducteurs), conductivité thermique élevée de  $0.54\text{w.cm}^{-1}\text{k}^{-1}$  (0.5 pour GaAs), et les plus grands excitons semi-conducteurs de 60 MeV, une bande interdite directe de 3,37 eV, un détecteur UV avec un pic de réponse spectrale à 350 nm, et un matériau dont la composition est non toxique et très abondante sur Terre [52].

Il existe aussi de nombreuses propriétés qui le distinguent des autres oxydes métalliques comme :



**Figure I. 9:** Représentation schématique des trois formes cristallographiques du  $ZnO$  soit (a) : wurtzite (hexagonale) (b) : zincblende (cubique à faces centrées, CFC) et (c) : rocksalt. Les sphères noires et grises représentent respectivement les atomes de zinc et d'oxygène <sup>[54]</sup>.

#### I.4.2.4.1 propriétés structurales

L'oxyde de zinc cristallise principalement selon trois structures cristallines différentes : il s'agit de la structure cubique connue sous le nom de Rock Salt , de la structure blende et de la structure hexagonale connue sous le nom de wurtzite <sup>[53]</sup>.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement situé au centre du tétraèdre, mais décalé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans la direction parallèle à l'axe  $c$ . La structure wurtzite est connue comme une structure thermodynamiquement stable à température ambiante. Alors que la cubique zinc blende n'est obtenue que lorsqu'elle est cultivée sur des substrats cubiques, la structure de rocksalt n'est obtenue que lorsqu'une pression relativement élevée ( $\sim 10\text{--}15 \text{ GPa}$ ) est appliquée à la structure. <sup>[55]</sup>



**Tableau I. 1:**Caractéristiques cristallographiques principales du Zinc <sup>[56]</sup>.

<i>Réseau</i>	<i>Hexagonale Wurtzite</i>		
	$a = 3,2499 \text{ \AA}$	$c = 5,2060 \text{ \AA}$	$c/a = 1,6019$
<i>Paramètres de mailles</i>	<i>Suivant l'axe c</i>	$d = 1,96 \text{ \AA}$	
<i>distance entre <math>O^{2-}</math> et <math>Zn^{+2}</math></i>	<i>Pour les autres voisins</i>	$d = 1,98 \text{ \AA}$	
<i>Rayon atomique</i>	$Zn^{+2} = 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$	

#### I.4.2.4.2 propriétés électriques

Il est désormais admis que le composé ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite égale à 3,36 eV à température ambiante. Cette valeur est élevée, de sorte qu'un cristal de ZnO parfait possède des propriétés isolantes, de plus, ces dernières varient en fonction du mode de préparation et du taux de dopage (notamment substitution d'un certain nombre d'atomes de Zn par d'autres éléments du tableau périodique, généralement des métaux de transition, tels que Fe, Ni, Co, Cu, etc.), entre 3,30 et 3,39 eV <sup>[57]</sup>. La mobilité électronique la plus élevée obtenue par un monocristal de ZnO à température ambiante est d'environ  $205 \text{ cm}^2 \text{ v/s}$  avec une concentration en porteurs de  $6.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  <sup>[58]</sup>.

#### I.4.2.4.3 propriétés optiques

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec les solides se traduit par des phénomènes de réflexion, d'absorption et de transmission. Ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (transmittance), R (réflectance ou coefficient de réflexion), A (absorbance ou coefficient d'absorption) <sup>[59]</sup>. L'oxyde de zinc est aujourd'hui utilisé comme oxyde transparent. Lorsqu'il a une qualité cristalline, il laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible. Les propriétés optiques du ZnO peuvent être mesurées par différentes techniques, telles que l'absorption de la lumière, la transmission, la réflexion et la photoluminescence PL. Le spectre de photoluminescence montre la présence de 2 pics d'émission, le premier pic dans l'ultraviolet (350 nm) est attribué à la recombinaison de

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

paires d'excitons, et le second dans le visible (550 nm) correspond à la présence de défauts dans Nanoparticules de ZnO Structures internes comme les lacunes d'oxygène, le zinc interstitiel <sup>[60]</sup>.

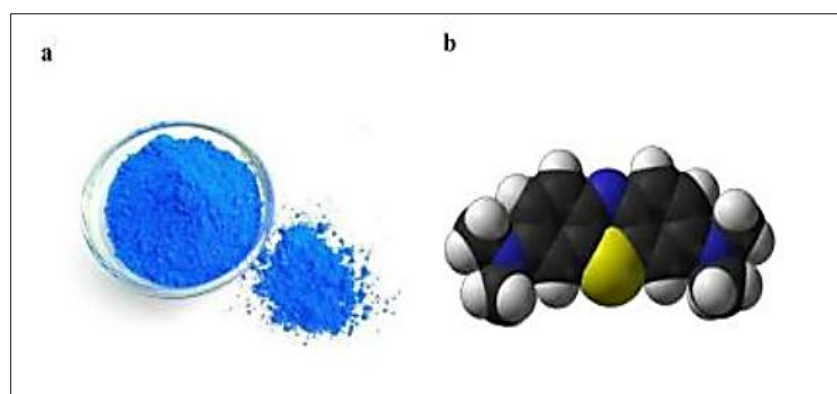
### I.4.2.4.4 propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, passant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevient blanc lorsqu'il est refroidi. Ce changement de couleur est causé par la faible perte d'oxygène à haute température <sup>[61]</sup>. Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes, notamment des propriétés d'absorption en surface. Une des applications possibles concerne la capture chimique des gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$  et  $CH_4$ ) ou de l'humidité <sup>[62]</sup>. Le ZnO possède des propriétés catalytiques très prometteuses du fait de l'efficacité du procédé redox. La poudre en suspension dans l'eau agit comme un catalyseur photochimique pour l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'ammoniac en nitrate et la dégradation des polluants organiques (pesticides, colorants) <sup>[63]</sup>.

## I.5 Généralités sur le colorant BM

### I.5.1 Définition de BM

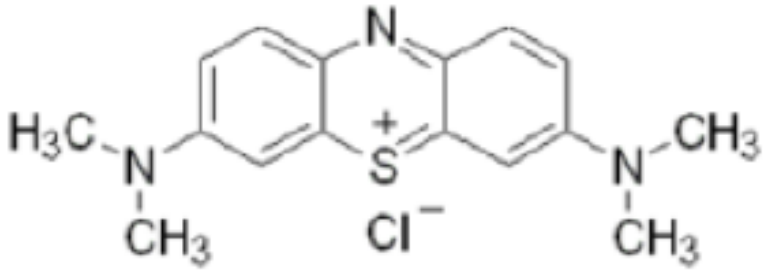
Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionine) est un composé organique dont le nom de nomenclature systématique est 3,7-bis (diméthylamino) phénthion. Le bleu de méthylène est facilement soluble dans l'eau et encore plus soluble dans l'alcool. Il a été synthétisé pour la première fois en 1876 par Heinrich Caro. Le bleu de méthylène est un colorant cationique avec diverses applications. Le MB est l'un des polluants courants dans les eaux usées colorées <sup>[64]</sup>.



**Figure I. 10:** a) colorant de bleu de méthylène

b) structure chimique du bleu de méthylène <sup>[65]</sup>.

Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

<i>Dénomination</i>	<i>Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)</i>
<i>Appellation chimique</i>	<i>Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium</i>
<i>Famille</i>	<i>Colorant basique</i>
<i>Formule brute</i>	<i>C16H18ClN3S</i>
<i>Masse molaire (mg.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>319,85</i>
<i>Solubilité dans l'eau (g.L<sup>-1</sup>) à 20°C</i>	<i>40</i>
<i>Point de fusion (°C)</i>	<i>190</i>
<i>PH</i>	<i>5,9</i>
<i>Pka</i>	<i>3,8</i>
<i>λmax (nm)</i>	<i>665</i>
	
<i>Structure</i>	

### I.5.2 Utilisations de BM

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans divers domaines tels que la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie de la teinture pour la teinture du coton, du bois et du papier <sup>[66]</sup>. En raison de sa structure moléculaire stable, il est utilisé comme modèle polluant organique <sup>[67]</sup>. Voici quelques utilisations du bleu de méthylène <sup>[68]</sup> :

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

\*Un colorant vital qui colore certaines structures tissulaires.

\* Réduction accélérée de la méthémoglobine.

\*Antiseptiques, antirhumatismaux.

\* Limiteurs optiques associés à des polymères pour protéger les yeux de la lumière laser intense.

### I.5.3 Toxicité de BM

Le bleu de méthylène n'est pas très dangereux, mais à fortes doses il peut avoir des effets nocifs sur les organismes vivants et les eaux. Une exposition aiguë à ce produit peut causer<sup>[69-70]</sup>.

\*Exposition externe : Irritation de la peau et lésions oculaires permanentes.

\*Exposition par inhalation : essoufflement ou respiration laborieuse, rythme cardiaque accéléré.

\*Exposition par ingestion : Irritation gastro-intestinale, nausées, transpiration abondante, confusion, anxiété, hypertension, cyanose et nécrose des tissus humains.

### I.5.4 Législation sur l'environnement

Vus le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européens a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau).

**Tableau I. 3:** Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles, Journal Officiel de la République Algérienne N° 26.

Paramètres	Valeur limite
T(C°)	30
PH	6,5-8,5
DBO5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matière non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

### I.6 La photocatalyse

#### I.6.1 Définition

La photocatalyse elle-même est une technologie émergente, générant des recherches et des applications dans le monde entier. Elle offre de grands avantages par rapport aux autres techniques en usage, permettant une minéralisation complète des polluants tout en respectant l'intégrité de l'environnement <sup>[71]</sup>. Étymologiquement, le mot photocatalyse vient de trois mots grecs : **Photos** (lumière), **kata** (vers le bas ou vers l'arrière) et **lysis** (dissoudre ou décomposer). La photocatalyse est donc l'activité d'une substance appelée "photocatalyseur", qui augmente la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sous l'action de la lumière sans interférer avec l'équation d'équilibre de la réaction <sup>[72]</sup>. La photocatalyse peut être assimilée à la photosynthèse naturelle qui se produit chez les plantes. La chlorophylle végétale est un photocatalyseur naturel typique. La différence entre les photocatalyseurs à base de chlorophylle et les photocatalyseurs artificiels à semi-conducteurs ; la chlorophylle capte la lumière du soleil et convertit l'eau et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) en oxygène (O<sub>2</sub>) et en glucose, mais les photocatalyseurs à semi-conducteurs génèrent de puissants oxydants et des trous d'électrons, en présence de photocatalyseurs Décomposent la matière organique en carbone dioxyde et eau (H<sub>2</sub>O), lumière et eau <sup>[73]</sup>.

Le **Tableau I.4** présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

**Tableau I. 4 :** Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs. S. Malato, 1999.

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (ev)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	357
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365

TiO <sub>2</sub>	3,2	390
WO <sub>3</sub>	2,8	443
ZnO	3,2	390

### I.6.2 Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

Aujourd'hui, la photocatalyse représente une solution immersive au problème de la pollution des aquifères, car elle oxyde les matières organiques en produits basiques moins toxiques. Ce processus de dégradation a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en tant que processus de purification de l'eau pour l'élimination des micropolluants organiques (par exemple, les solvants, les pesticides) et s'est récemment révélé être un processus efficace pour la Purification de l'air (élimination des odeurs et/ou des COV) <sup>[74]</sup>.

De nombreux facteurs affectent l'activité photocatalytique comme par exemple : <sup>[75]</sup>

- \* Effet de la surface spécifique et de la taille des particules.
- \* Photolyse directe.
- \* Influence du pH.
- \* La concentration initiale en polluant.
- \* Influence du flux lumineux.
- \* La température.
- \* La concentration de catalyseur.
- \* La cristallinité du catalyseur.

## Références

- [1] M.Aissat Fares, Thèse, Synthèse caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite, Houari Boumediene (2019).
- [2] M.S. MAHBOUB, Thèse, Synthèse et caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$  ( $\delta = 0, 0.5$ ), Mentouri Constantine (2012).
- [3] B. Jannot, II - Introduction et propriétés de  $\text{BaTiO}_3$ , in  $\text{BaTiO}_3$ : Matériau de base pour les condensateurs céramiques, vol. I, 2 vol., Paris: Editions Septima, (1994).
- [4] P. K. Panda et B. Sahoo, PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review, *Ferroelectrics*, 474(2015)128-143.
- [5] Z. Cen et al, Design on improving piezoelectric strain and temperature stability of KNNbased ceramics, *J. Am. Ceram, Soc*, (2018).
- [6] S. Utara, S. Hunpratub, *Ultrasonics Sonochemistry*, 41 (2018) 441-448.
- [7] H. Aminirastabi, H. Xue, V. V. Mitić, G. Lazović, G. Ji, D. Peng, *Materials Chemistry and Physics*, 239 (2020) 122-261.
- [8] D. Talantikite-Touati, L. Benziada, *Ferroelectrics*, 429 (2012) 116-122.
- [9] R. P. Patil, P. V. More, G. H. Jain, P. K. Khanna, V. B. Gaikwad, *Vacuum*, 146 (2017) 455-461.
- [10] S. Khan, N. Humera, S. Niaz, S. Riaz S. Atiq, S. Naseem, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (2020) 11439-11452.
- [11] T. Eshita, T. Tamura, Y. Arimoto, In *Advances in Non-Volatile Memory and Storage Technology* Woodhead Publishing, (2014) 434-454.
- [12] M. Arshad, D. Huiling, J. M. Sufyan, A. Maqsood, I. Ashraf, S. Hussain, W. Ma, H. Ran, *Ceramics International*, 46 (2020) 2238-2246.
- [13] R. Qiu, Y. Ni, J. Li, Z. Xiong, Z. Yang, L. Fang, T. Zeng, *Journal of Alloys and Compounds*, 801 (2019) 460-464.
- [14] C. K. Jeong, J. H. Lee, D. Y. Hyeon, Y. G. Kim, S. Kim, C. Baek, K. I. Park, *Applied Surface Science*, 512 (2020) 144-784.
- [15] S. Raja, C. S. Bellan, S. Sundaram, R. Rajamani, *Optik*, 127 (2016) 3200-3205.

- [16] A. K. Hassan, G. M. Ali, Superlattices and Microstructures, 147 (2020) 106-690.
- [17] Koul. B, Chase. N, Moringa oleifera Lam.: Panacea to several maladies. J. Chem. Pharm. Res, 7 (2015) 687-707.
- [18] Navie. Set Csurhes. S, Horseradish tree: Moringa oleifera. Department of Employment, Economic Development and Innovation, Biosecurity Queensland, (2010) 22p.
- [19] Foidl. N, Makkar H.P.S. et Becker. K.2001, POTENTIEL DE MORINGA OLEIFERA EN AGRICULTURE ET DANS L'INDUSTRIE, , Dar es Salaam,(2001) 2-16
- [20] Virk,P ,A.Awad,M ,Saleh Abdu-llah Alsaif,S ,A.Hendi.A,Elobeid.M ,Ortashi.K ,Qindeel.R ,F.El-khadragy.M ,M.Yahia.H ,Ferkry Serag El-Din .M ,Ali Salama.H ,Green synthesis of Moringa oleifera leaf nanoparticles and an assessment of their therapeutic potential, (2023)1p.
- [21] Ojeaga.I ,Haruna.H , B.Lamidi. G et T, Phytochemical and Antimicrobial Studies on Moringa Oleifera Leaves Extracts,(2014) 41p.
- [22] Saima. R, Shazia. B, Rizwan. A, Sumbal. J, Muhammad. B;Ayesha. A , Asra. A, Saif Ullah. A, In vitro anticancer activity and comparative green synthesis of ZnO/Ag nanoparticles by moringa oleifera, mentha piperita, and citrus lemon, (2022).
- [23] Granella. S. J, Bechlin. T. R, Christ. D, Coelho. S. R. M, de Oliveira Paz. C. H, An approach to recent applications of Moringa oleifera in the agricultural and biofuel industries, 137(2021) 110-116.
- [24] Xianchun.Z ,Kavitha.P ,Huey-Min,.H, Green Synthesis and Characterization and applications of Nanoparticules, (2019).224p.
- [25] Ostiguy. C, Roberge. B and Woods. C, Les nanoparticules de synthèse: connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST (2e édition, (2010).
- [26] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,12 (2019) 908-931.



- [27] Buzea. C, Pacheco. I and Robbie. K, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(2007).
- [28] Naseer. B, Srivastava. G, Qadri. O. S, Faridi. S. A, Islam. R & Younis. K, Importance and Health Hazards of Nanoparticles Used in the Food Industry, 7(2018)623-641.
- [29] Griffin. S, Masood. M.I, Nasim. M.J, Sarfraz. M, Ebokaiwe.A.P, Schäfer. K.H, Keck. C.M. and Jacob. C, Natural nanoparticles: A particular matter inspired by nature, 7(2018)p.3.
- [30] Dutta. R& Brahmachary. R.L, Natural nanoparticles: an overview, (2009).
- [31] Chauvel. R, Thèse de doctorat en pharmacie, Application des nanoparticules d'argent en thérapeutique, Faculté de pharmacie université claud bernard lyon (2018).
- [32] Reyes. M, Benjamín. O, Manuel C, et al, Antimicrobial Engineered Nanoparticles in the Built Cultural Heritage Context and Their Ecotoxicological Impact on Animals and Plants, 6(2018) .
- [33] Guerram. A, thèse de doctorat, synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications, Mohamed Khider Biskra (2022).
- [34] H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, C.Zhou, X. Zhao, *Appl. Phys. Lett*, 94 (2009) 013503–013506
- [35] M. Amara Saâd, Thèse de Doctorat, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques (2015) P 07.
- [36] H.R. Pant, C.H. Park, B. Pant, L.D. Tiing, H.Y. Kim, C.S. Kim, *Ceram. Int*, 38 (2012) 2943-2947.
- [37] R. Kripal, A. K. Gupta, R.K. Srivastava, S.K. Mishra, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, 79 (2011) 1605- 1609.
- [38] A. Rosset, thèse, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA(2017).
- [39] El Mir. L, Ben Ayadi. Z, Saadoun.M, Djessas. K, von Bardeleben. H.J, Alaya. S, Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co)

- co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, 254 (2007) 570–573
- [40] S.Alharbi.N ,S.Alsubhi.N ,I.Felimban.A, Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants :Characterization and application, (2022) 110p.
- [41] Moussaoui.R ,Saidi.L ,Laifaoui.S, mémoire de master2,Synthèse verte de nanoparticules d'Argent, Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued (2020).
- [42] S. Galdaneo, Thèse, Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre, l'Université de Paris 7(2001).
- [43] Y. Sun, G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, Chemical Physics Letters, 396 (2004) 21-26.
- [44] H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li and L.D. Zhang, Thin Solid Films, 513(2006) 142.
- [45] R.I. Badran, A. Umarc, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 375–379.
- [46] G. Cheng, X. Wu, B. Liu, B. Li, X. Zhang and al, Applied Physics Letters, 99(2011) 203105
- [47] J.M. SURZUR, SYNTHÈSE CHIMIQUE , Encyclopædia Universalis, (2020). consulté le 31mai.URL <http://www.universalis.fr/encyclopedie/synthese-chimique/>.
- [48] Pillai. S.C, et al, The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO, 13(2003)2586-2590.
- [49] S. Piccicuto et al, Les esters de sucres : voies de synthèse et potentialités d'utilisation, 5(2001) 209–219
- [50] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves,316 (2007) 102-105.
- [51] Keerawelle. B, Chamara. A, Green Sunthesis of Silver Nanoparticlcs via Medicinal Plant Extracts and Their Antibactirial Activities, 8 (2019) 100-111 ; 2277– 7105.

- [52] Elaborisation Et caractérisations optique et électrique de couches minces d'oxydes métallique : effet de la molarité et du recuit (2016/2017).
- [53] Barani. D, thèse, Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L, Mohamed Khider Biskra, (2020).
- [54] H. Morkoc and U. Özgür, books: Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, (2009).
- [55] M. Amara Saâd, Thèse de Doctorat, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, (2015) .
- [56] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO,61(2000) p 15019.
- [57] Ed. R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, (1975).
- [58] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, & W.C. Harsch, Electrical properties of bulk ZnO Solid State Communications, 105 (1998) 399–401.
- [59] Bozetine. H, thèse, synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications,thèse, Mouloud Mammeri,Tizi Ouzou (2017).
- [60] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates, 26 (2004) 239-242.
- [61] A. Bouaine, A. Bouebia, H. Guendouz, Z. Riane, Syntheses and caractérisation of In doped ZnO thin films as efficient transparent conducting oxid-condidate, 166 (2018) 317-322.
- [62] Mortezaali.A, Moradi. R, The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H2S gas sensors, Sensors Actuators, 206 (2014) 30–34.
- [63] Navarro. S, Fenoll. J, Vela. N, Ruiz. E, Navarro. G, Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight, 172 (2009) 1303–1310.

- [64] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay, composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, 237 (2014) 352–361.
- [65] Bengaid. Y, Mémoire de Master, L'adsorption Du Bleu de Méthylène et Vert de Malachite Avec Film Chitosane/Argile Biocomposite, Université de Ghardaïa, (2021).
- [66] Uddin. M.T, Islam. Md. A, Mahmud. S, Rukanuzzaman. Md, Adsorptive removal of methylene blue ,164 (2009) 53–60.
- [67] Fu. J, Chen. Z, Wang. M, Liu. S, Zhang. J, Zhang. J, Han. R, Xu. Q, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, 259(2015) 53–61.
- [68] KIZOT.A, Mémoire de Master,ETUDE DE LA DECOLORATION DU BLEU DE METHYLENE EN MILIEU AQUEUX, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2018).
- [69] F.Z. Saidi,Mémoire Magister, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, Université de Tlemcen, Algérie, (2013).
- [70] L.W. Low, T.T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials, 48 (2013)1688-1698.
- [71] Aboua. K. N, Soro. D. B, Diarra. M, DIBI. K, N'GUETTIA. K. R, TRAORE. K.S, Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation, 14 (2018) 322-331.
- [72] C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, Principe de la photocatalyse : la photocatalyse :dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, (2011).
- [73] Zulkifili. A.N.B, Alkali Metal Bismuthate and Bismuth Vanadate Microstructure for Visible Light Driven Photocatalytic Activity (Doctoral dissertation, Shibaura Institute ofTechnology), (2018).
- [74] Boubegra. N, Dégradation photocatalytique d'un micro-polluant par le dioxyde de titane,(2017).

- [75] Bosc. F, thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, (2004).
- [76] V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliansky et N. Kalinina, , Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants, 6 (2014) 35-44.

**CHAPITRE II :METHODES DE SYNTHÈSE  
ET TECHNIQUES DE  
CARACTERISATION**

## II.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les méthodes de synthèse des NPs de ZnO par chimie verte et la pérovskite  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$  par la méthode céramique, dans ce contexte ; nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de notre matériau ZnO/ $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ . Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes : UV, DRX, IR et MEB.

## II.2 Protocole expérimentale

### II. 2. 1 La synthèse des NPs de ZnO par chimie verte

#### II. 2. 1.1 Matériels et produits utilisés

<i>Produits chimiques</i>	<i>Matériel et verreries</i>
<i>Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</i>	<i>Béchers 500 ml et 250 ml</i>
<i>Eau distillée</i>	<i>Plaque chauffante</i>
<i>Acétone</i>	<i>spatule</i>
<i>NaOH</i>	<i>Creuset</i>
	<i>Eprouvette graduée 100ml</i>
	<i>Thermomètre</i>
	<i>Mortier en porcelaine</i>
	<i>balance électronique</i>

### II. 2. 1.2 Procédure de synthèse des NPs ZnO par chimie verte

Cette étude propose une approche simple, efficace et respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs ZnO) à l'aide d'un extrait végétal. La plante utilisée dans cette étude était le Moringa Oleifera (MO).

### II. 2. 1.3 Préparation de l'extrait de la plante

Les feuilles coupées sont séchées dans l'obscurité à température ambiante pendant environ une semaine. Premièrement pour préparer les feuilles de MO il faut laver avec l'eau de robinet et ensuite avec l'eau distillé pour la deuxième fois pour éliminer tous les impuretés et poussières.

**Macération** : on ajoute 28 g de plante avec 280 ml d'eau distillée dans un bécher ; mélanger sous agitation magnétique pendant 1 h à des températures de 40 à 80 ° C.

**Filtration** : l'ensemble est filtré trois fois pour éliminer les fibres végétales puis stocké à 10 ° C pour une expérimentation ultérieure.

### II. 2. 1.4 Synthèse des NPs ZnO

- A. Une solution d'acétate de zinc 0,9 M a été préparée dans 200 ml d'eau distillée, puis 100 ml d'extrait de plante (MO) est ajouté à la solution d'acétate de zinc, la réaction réalisé à PH basique environ 12 M par l'ajout de NaOH.
- B. La solution a été maintenue sur l'agitateur magnétique pendant ~ 70 min à 70 ° C. Après environ 70 min, une solution de type colloïdal a été obtenue.
- C. Cette solution colloïdale a ensuite été centrifugée et une poudre a été obtenue au fond du tube de centrifugation. Il était nécessaire de filtrer et de laver les précipités obtenus en employant de l'eau distillée avant de le sécher pour une analyse ultérieure. La poudre acquise a ensuite été séchée à une température de 100 ° C pendant 24 h dans une étuve suivie par un recuit à 450 °C pendant 4 heures. Les poudres résultantes ont été stockées pour différentes caractérisations<sup>[1]</sup>.



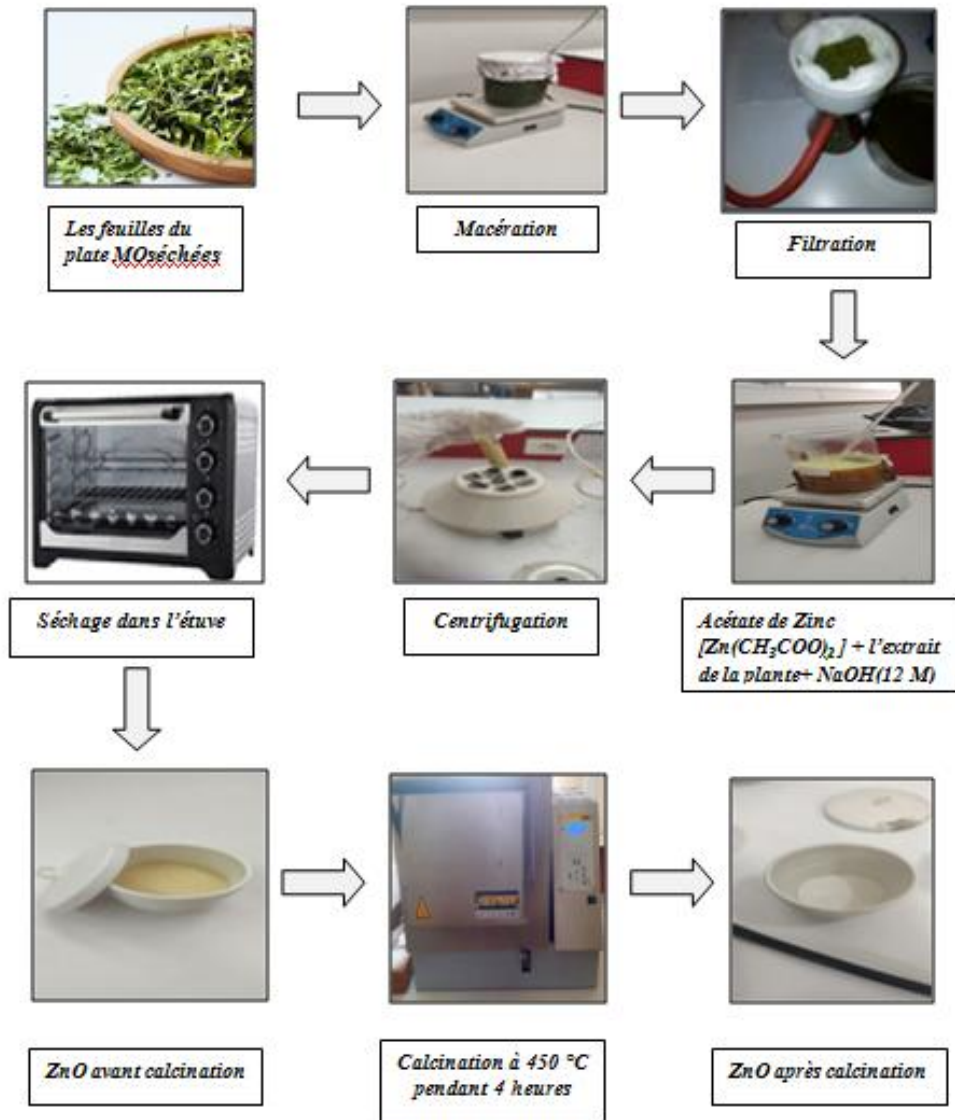


Figure II. 1: Les étapes de préparation de nanoparticules de ZnO.

## II. 2. 2 Méthode de synthèse de $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$

### II. 2. 2. 1 La méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [2]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. La synthèse de la solution solide  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$  a été réalisée par des étudiants en master à l'Université de Biskra. [3]

## II. 3 Techniques de caractérisation

### II. 3. 1 La diffraction des rayons X (DRX)

#### II. 3. 1.1 Principe

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg. Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire,  $d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$  [4-5].

#### II. 3. 1.2 Loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{éq1})$$

Où :

$D_{hkl}$  : représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ : est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\theta$ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

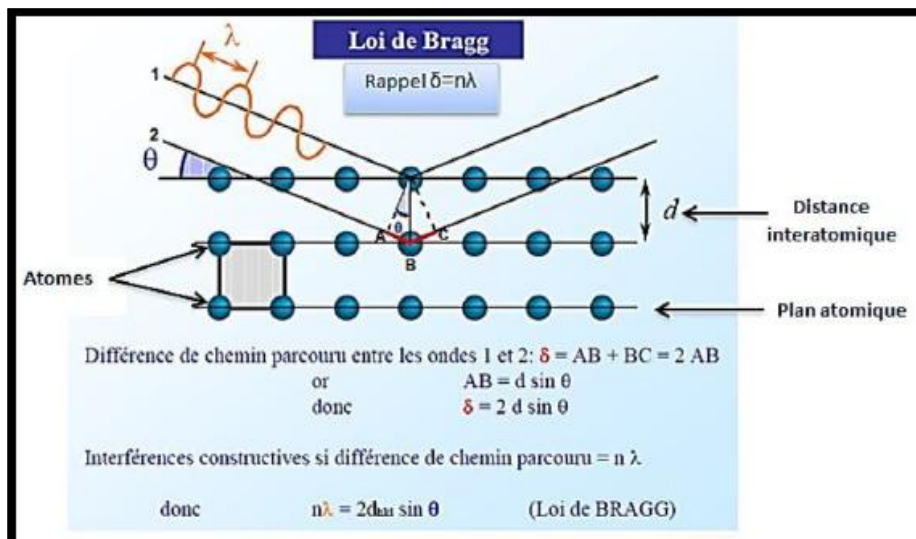


Figure II. 2: Schéma de principe du diffractomètre de rayons X [4].

### II. 3. 1.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites

Bien que des nombreuses approches aient été décrites pour la détermination de la taille à l'aide du DRX, l'équation de Debye-Scherrer est la plus couramment utilisée pour déterminer la taille.

$$D=0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{éq2})$$

Où :

$D$  : la taille des grains en nm.

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en nm.

$\theta$  : l'angle de diffraction en radian.

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian <sup>[4]</sup>.



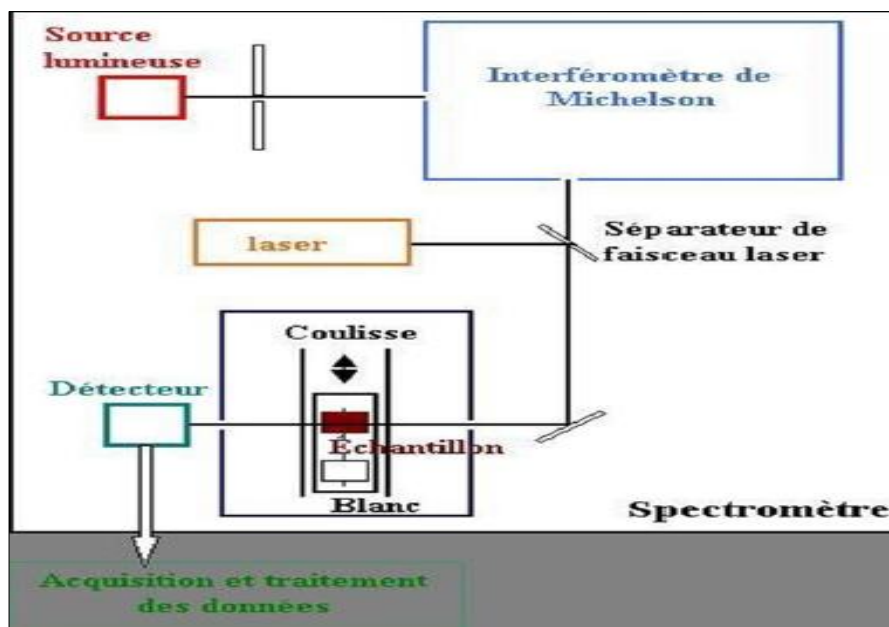
**Figure II. 3:**Appareil de Diffraction des rayons X <sup>[6]</sup>.

### II. 3. 2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

#### II. 3. 2.1Principe

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SHIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (**Figure II. 4**). Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et

de leur masse. Par conséquent, cette technique a été utilisée afin d'identifier les fonctions de molécules présentes dans un échantillon ainsi que les molécules éliminées par le processus de synthèse comme dans notre cas <sup>[7]</sup>.



**Figure II. 4:** Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier <sup>[8]</sup>.

### II. 3. 2.2 Préparation et identification des échantillons

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001g de l'échantillon à étudier avec 0,3g de bromure de potassium (KBr), le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectués par le rayonnement infrarouge <sup>[9]</sup>.

La comparaison de bandes observées d'un spectre infrarouge par les tables de référence permet l'identification des composés étudiés <sup>[10-11]</sup>.

### II. 3. 3 La spectroscopie UV-Visible

#### II. 3. 3.1 Principe

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée <sup>[12]</sup>.

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette

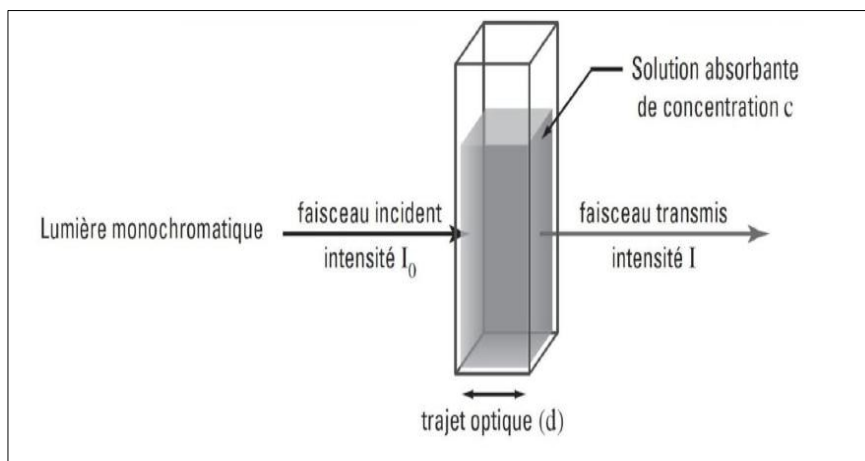
solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité<sup>[13]</sup>.

Le domaine spectral UV-visible s'étend environ de 800 à 100 nm, Il est divis é en trois parties:

- Le visible : 800 nm - 400 nm.
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 100 nm.

### II. 3. 3.2 Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer Lambert)

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ .



**Figure II. 5:** Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.

L'absorbance est définie comme suit :

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

**T** : la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0)$$

Avec :

$I_0$ : Intensité lumineuse incidente.

$I$  : Intensité lumineuse transmise.

## CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET THECHNIQUES DE CARACTERISATION

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une Solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

Avec :

**A** : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

**$\ell$**  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

**C** : Concentration de la substance absorbante (mol/L) <sup>[13]</sup>.

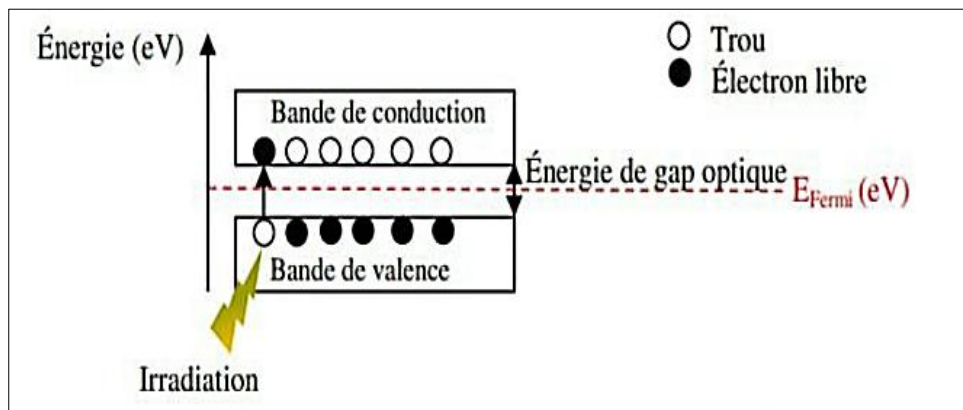


**Figure II. 6:** Photographie du spectrophotomètre *UV – Vis*.

## II. 3. 4 La photocatalyse

### II. 3. 4.1 Principe

La photocatalyse consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur <sup>[14]</sup>, Le semi-conducteur est photo-excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semi conducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous noté  $h^+$ , et une surcharge d'électron noté  $e^-$  sont créées dans le matériau <sup>[15]</sup>.



**Figure II. 7:** Schéma de principe de la formation d'une paire  $e^-/h^+$ .

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  du semi-conducteur pour former des espèces très oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $\cdot OH$  qui réagissent avec les polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $R\cdot$ . Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\cdot -}$  et par la suite  $H_2O_2$  (**Figure II. 10**) <sup>[16-17]</sup>.

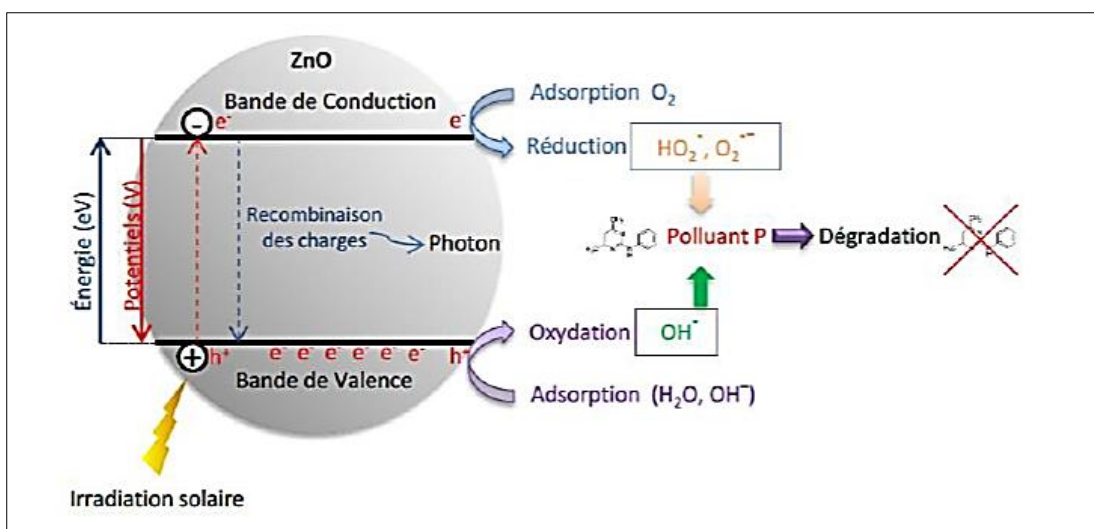


Figure II. 8: Principe de la photo catalyse.

### II. 3. 4.2 Test catalytique

Afin de voir l'efficacité des matériaux synthétisés, le test catalytique qui est la « photodégradation » a été effectué sur le colorant bleu de méthylène sous irradiation solaire, en utilisant le photo-réacteur.



Figure II. 9: Schéma du réacteur photocatalytique.



## Références

- [1] Saima. R, Shazia. B, Rizwan. A, Sumbal. J, Muhammad. B, Ayesha. A, Asra. A, Saif Ullah. A, In vitro anticancer activity and comparative green synthesis of ZnO/Ag nanoparticles by moringa oleifera, mentha piperita, and citrus lemon, (2022).
- [2] B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers, Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution, 66(1983) 790-793.
- [3] Bouam.H, Soufi.CH, mémoire de master, Etude comparative sur la synthèse des oxydes mixtes de structure pérovskite, Mohamed Khider Biskra, (2022).
- [4] BERRA. Dj, Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques, (2020).
- [5] U. Constantine and F. D. E. S, Caractérisation structurale et optique De nanocristaux, (2013).
- [6] Hecq. M, A. Dubois, and J. Van Cakenberghe, Étude par diffraction de rayons X de films à base d'oxydes d'étain et d'indium, 18 (1973) 117-125.
- [7] Kister. J, et al, Analyse quantitative par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier de la partie minérale de charbons. Mise au point et application de la technique, 22(1985) 297-318.
- [8] Culture sciences, Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.), [Image en ligne] <<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754>>. (Consultée le 18 mai 2018).
- [9] Bouchel. W, Mémoire de master, Synthèse et caractérisation et propriétés photocatalytiques des oxydes BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CeO<sub>2</sub>, université de Biskra, (2018).
- [10] L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley, New York, (1960).

- [11] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts. John Wiley, New York. (1980).
- [12] Yarik. S, Moussous. L, Mémoire de master, Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO<sub>2</sub>, université de Bejaïa, (2016).
- [13] Kh. Fardjallah, Mémoire de Master, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr Sr (Fe, Ni, Al) O<sub>3</sub>, Université de Biskra, (2017).
- [14] B. Krishnakumar and T. Ima, Applied Catalysis , (2014).
- [15] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis , 108 (1997)1-35.
- [16] Renzi. C, Guillard. C, Herrmann. JM, Pichat. P, Baldi. G, Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UVirradiated TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions, 35(1997) 819-826.
- [17] Guillard. C, Charton. N and Pichat. P, Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets, 53 (2003) 469-477.

# **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les produits chimiques et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à la technique de dégradation de colorant (BM): la photocatalyse.

Au cours de cette étude, les expériences photocatalytiques ont été réalisées en utilisant le type d'irradiation solaire.

### III.2 Résultats et discussions

#### III.2.1. La synthèse des composites x ZnO/ (1-x) Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>

Nous avons synthétisés 3 composites dont les compositions sont indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau III. 1:** les composites synthétisés

Echantillon 1	25% ZnO/ 75% Ba <sub>0.97</sub> W <sub>0.03</sub> TiO <sub>3</sub>
Echantillon 2	75% ZnO/ 25% Ba <sub>0.97</sub> W <sub>0.03</sub> TiO <sub>3</sub>
Echantillon 3	50% ZnO/ 50% Ba <sub>0.97</sub> W <sub>0.03</sub> TiO <sub>3</sub>

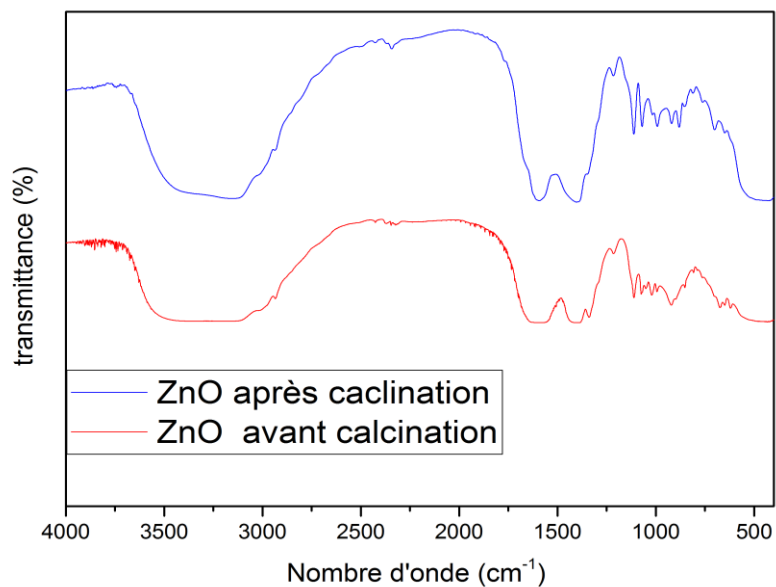
Notons que la céramique Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub> a été synthétisé selon la méthode céramique conventionnelle.

Pour la synthèse des composites, nous avons pesés les 2 précurseurs (ZnO et Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>) dans les proportions souhaitées puis mélangés et less broyés pendant 30 min.

#### III.2.2. La caractérisation structurale des NPs de ZnO pure

##### a. Analyse par microscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres FTIR de L'échantillon ZnO avant et après calcination sont présentés à la **Figure. III .1**. Le pic caractéristique autour de 500 et 540 cm<sup>-1</sup> est attribué à la vibration de la liaison Zn – O respectivement <sup>[1-2]</sup>. Et entre 1500-1300 cm<sup>-1</sup>, les bandes correspondant à la vibration de déformation angulaire d'H-O-H <sup>[3]</sup>. Le pic à 1634 cm<sup>-1</sup> est dû à la vibration de déformation du groupe OH. La vibration de valence d'OH se situe autour de 3400 cm<sup>-1</sup>. La bande à 2360 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la présence du CO<sub>2</sub> atmosphérique <sup>[4]</sup>.



**Figure III. 1 :** Spectre FTIR de l'échantillon ZnO synthétisé par la méthode chimie verte après et avant calcination.

### b. Analyse par diffraction des rayons X :

Le diffractogramme d'échantillon ZnO est représenté sur la **figure (III.2)**. Il montre que la céramique est d'une symétrie hexagonale de paramètres  $a = b = 3,2495\text{Å}$  et  $c = 5,2069\text{Å}$ . L'indexation de la plupart des raies de cette composition se font sur la base des paramètres d'une maille hexagonale isotype de celle de ZnO (ICOD : 01-089-7102).

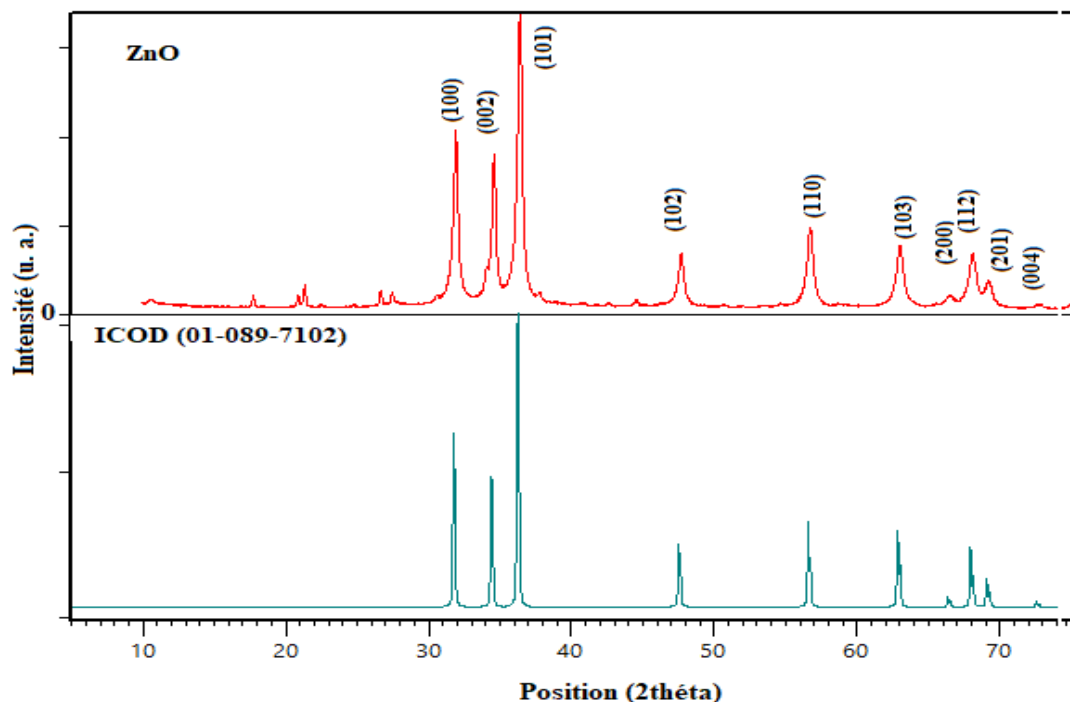


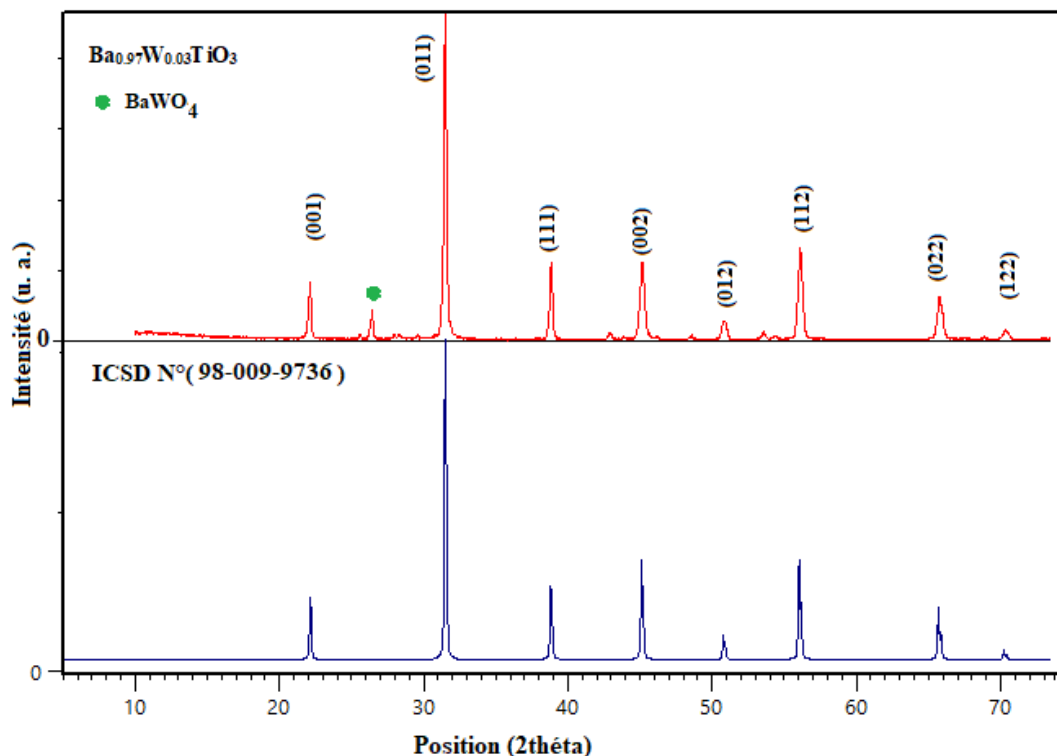
Figure III. 2: Diffractogramme de l'échantillon ZnO pure.

La taille des cristallites calculées par la méthode Deby Scherrer sur la base de pic (101) est de l'ordre 41.4 nm.

### III.2.3. La caractérisation structurale des $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ pur par DRX

L'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel Highscore Plus qui nous permet d'identifier la phase du matériau synthétisé par la méthode céramique et de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de la structure cristalline. On note que le balayage est dans la gamme :  $2\theta$  (10-70) ° d'où le pas est 0.03 °/min. Le diffractogramme montre que la céramique est d'une symétrie cubique. L'indexation de la plupart des raies de cette composition se font sur la base des paramètres d'une maille cubique isotype de celle de  $BaTiO_3$  (ICSD : 98-009-9736) de paramètres  $a = b = c = 4,019 \text{ \AA}$

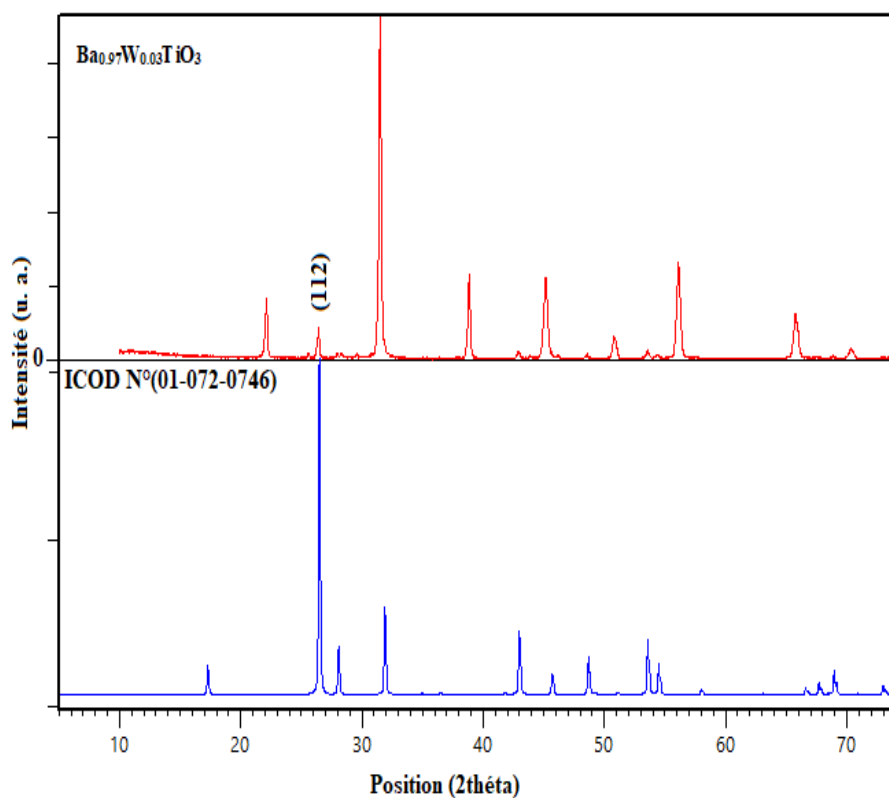
La **Figure III.3** montre les plans (hkl) qui correspondent après indexation.



**Figure III. 3:** Diffractogramme de l'échantillon  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$  pure.

On remarque la présence d'une phase secondaire  $BaWO_4$  (ICOD N° (01-072-0746) (**Figure III. 4**) avec un pourcentage de 5%. Puisque la quantité de pyrochlore ne dépasse pas 7 % notre composition est considérée comme une seule phase de BT dopée au tungstène<sup>[5]</sup>.

Puisque la composition est considérée comme une structure monophasé, ceci confirme la diffusion du  $W^{3+}$  en substituent partiellement  $Ba^{2+}$  (site A de la pérovskite).



**Figure III. 4:** Diffractogramme de la phase parasite BaWO<sub>4</sub>.

#### III.2.4. La caractérisation structurale des composites $x$ ZnO / $(1-x)$ Ba<sub>0,97</sub>W<sub>0,03</sub>TiO<sub>3</sub> par DRX

Les diffractogrammes des échantillons ( $x\%$ ) ZnO/Ba<sub>0,97</sub>W<sub>0,03</sub>TiO<sub>3</sub> sont représentés sur la **figure (III.5)**. L'indexation des diffractogrammes des composites synthétisés avec les mailles prototypes de ZnO (01-089-7102) et BaTiO<sub>3</sub> (98-009-9736) prouve la présence des deux structures et que l'hétérojonction entre les deux phases est bien réalisée dans une seule étape. Les pics aigus et intenses indiquent que les échantillons sont très cristallins.



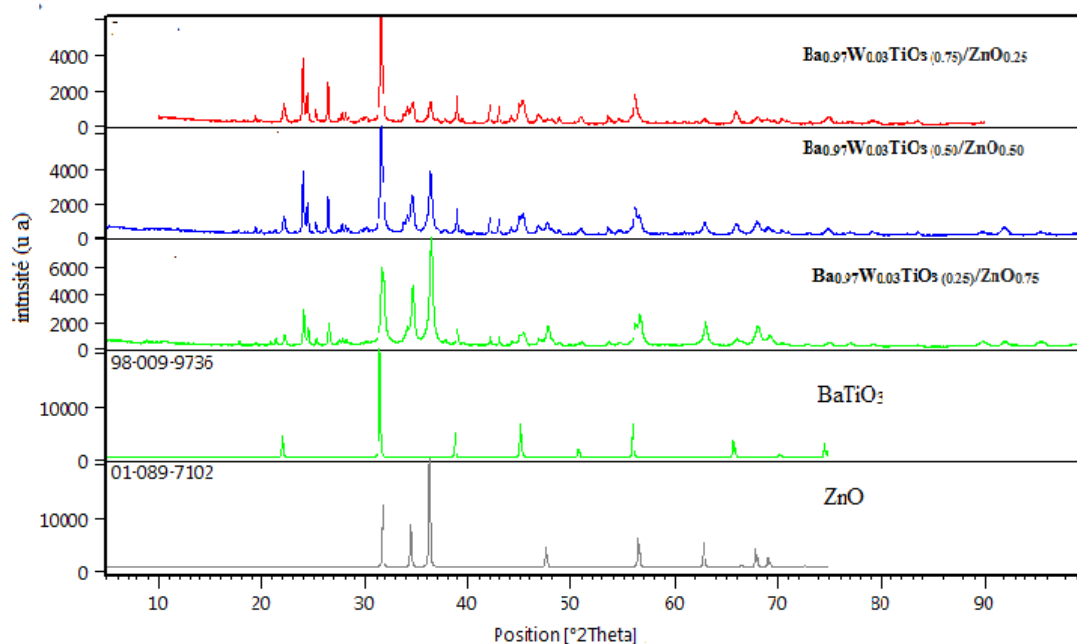


Figure III. 5: Difractogrammes des composites ZnO/ Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>

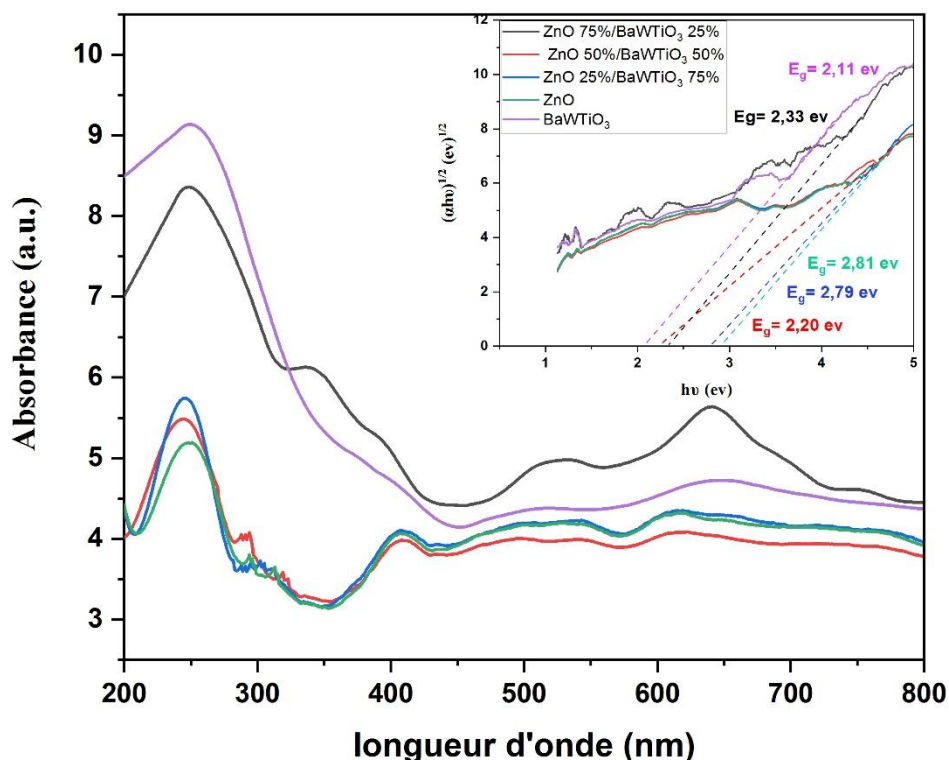
### III.2.5 Etude de la photo dégradation solaire du colorant en catalyse hétérogène

#### III.2.5.1 détermination de l'énergie de la bande interdite

L'énergie de la bande interdite d'absorption a été mesurée en adoptant la formule de Tauc et son équation pour une transition indirecte ci-dessous [6].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g)$$

Où : A est une constante indépendante de l'énergie,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie des photons et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite optique. L' $E_g$  des  $x \text{ ZnO} / (1-x) \text{ Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  a été obtenu à partir du graphique  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  (comme indiqué dans l'encart des figures Figure III. 6) Où l'extrapolation du segment linéaire du graphique à  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  fournit la valeur de  $E_g$  pour les  $x \text{ ZnO} / (1-x) \text{ Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ .



**Figure III. 6:** Spectres d'absorption des  $x$  ZnO /  $(1-x)$ Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub> (l'encart montre  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ )

Un décalage vers les grandes longueurs d'onde du maximum d'absorption est observé pour les échantillons étudiés. Ce déplacement vers le visible est caractéristique de la diminution de la taille des particules et elle est associée à une taille nanométrique des particules. Le décalage entre les courbes d'absorption pourrait être associé à la diminution de la largeur de la bande interdite des systèmes en raison de l'introduction d'un niveau d'énergie supplémentaire dans la bande interdite [7].

On observe que l'énergie de bande interdite des composites 25%Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>/ 75% ZnO, 50%Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>/ 50% ZnO et 75%Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>/ 25% ZnO sont respectivement 2.33, 2.20 et 2.79 eV. Ils sont positionnés entre les NPs ZnO (2.11 eV) et Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub> (2.81 eV). Ce phénomène incrémental est principalement attribué à l'effet de confinement quantique. Selon cette théorie, lorsque la taille des particules diminue, les électrons de la bande de valence et les trous de la bande de conduction se confinent dans un espace ayant pour dimension la longueur d'onde de de-Broglie.

### III.2.5.2 Courbe d'étalonnage

La solution mère de colorant (bleu de méthylène) à 1 g/l a été préparée par dissolution de sel dans l'eau distillée. Cette solution est analysée par spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorption du bleu de méthylène est donné au niveau de la Figure III.7 On observe un pic à  $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$ . Les solutions filles qui doivent servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirés. La courbe d'étalonnage est représentée dans la Figure III. 8 Elle représente l'absorbance en fonction des concentrations des solutions du colorant (BM) selon la loi de Beer-Lambert et avec une régression de  $R^2 = 0.9942$ .

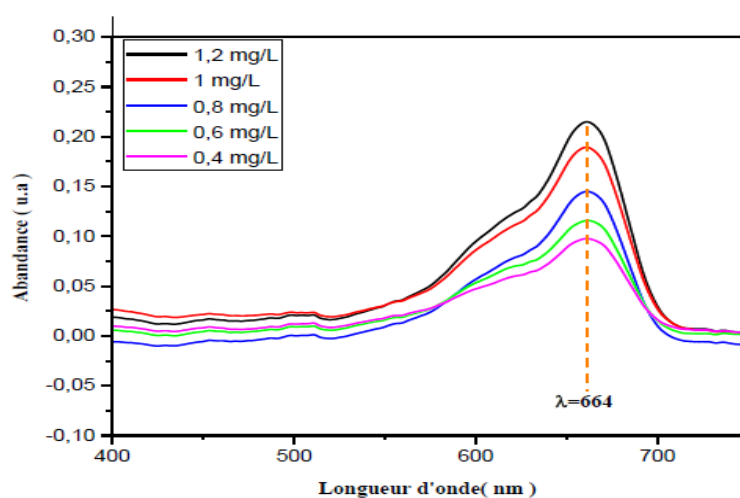


Figure III. 7: Spectre d'absorption du bleu de méthylène<sup>[8]</sup>.

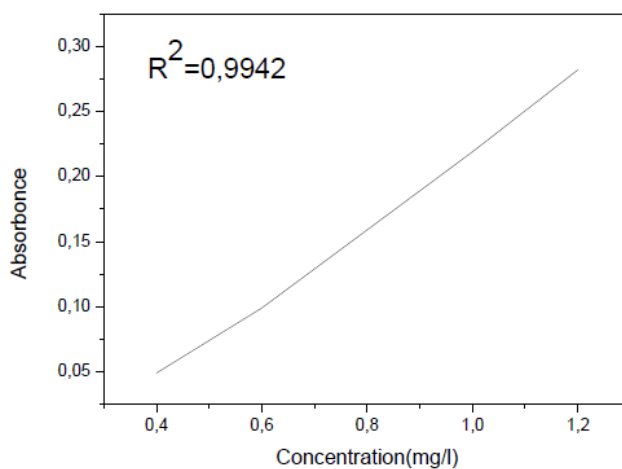


Figure III. 8: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène<sup>[8]</sup>.

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

L'obtention d'une droite de type  $A = a \cdot C$ , qui passe par l'origine. Ceci nous confirme que la loi de BEER-LAMBERT a bien été vérifiée pour les différentes concentrations du réactif étudié. Dans ce cas on peut relier la concentration à l'absorbance par la relation suivante :

$$\text{À } t=0, \text{ on a : } A_0 = \epsilon l C_0$$

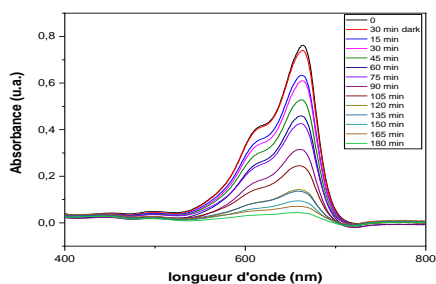
$$\text{À un temps } t, \text{ on a : } A = \epsilon l C$$

On faisant le rapport on obtient  $A/A_0 = C/C_0$

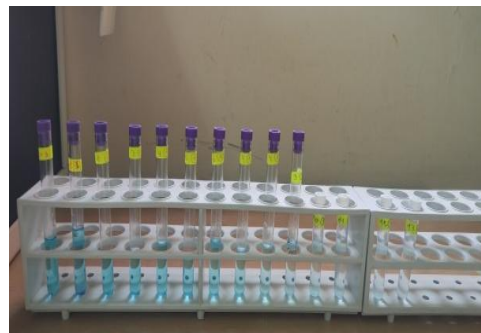
Afin de tester l'efficacité de la dégradation de BM sous l'influence de la lumière du soleil et les composés :  $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$ , ZnO, 75%  $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$ / 25% ZnO, 25%  $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$ /75% ZnO, 50%  $Ba_{0,97}W_{0,03}TiO_3$ / 50% ZnO ont suivi les étapes suivantes :

- 100 mg de catalyseur BTW est dispersé dans 100 ml de 10 mg.L<sup>-1</sup> de solution aqueuse BM.
- On agite le mélange hétérogène pendant 30 min dans l'obscurité pour obtenir l'équilibre adsorption-désorption.
- La réaction de dégradation est effectuée sous lumière de soleil pendant 180 min.
- 4 ml de la solution mélangée est prélevé tous les 15 min.
- Après la centrifugation pendant 10 min, on fait l'UV des solutions pour détecter les spectres de BM.

Pour trouver le meilleur pourcentage en ZnO, nous avons expérimenté les tests photocatalytiques en différents pourcentages (25%, 50%, 75% et 100%), les résultats présentés dans les figures suivantes :



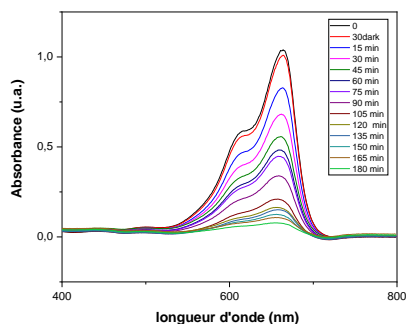
(a)



(b)

**Figure III. 9:** (a) Spectre d'absorption du bleu de méthylène (25%  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ , 75% ZnO).

(b) La dégradation de la couleur bleu.



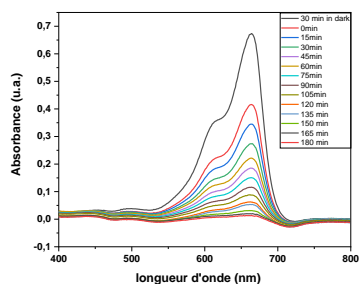
(a)



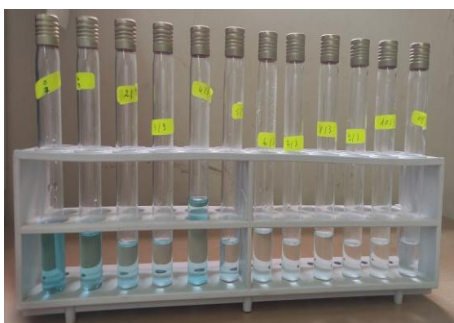
(b)

**Figure III. 10 :** (a) Spectre d'absorption du bleu de méthylène (50%  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ , 50% ZnO).

(b) La dégradation de la couleur bleu.



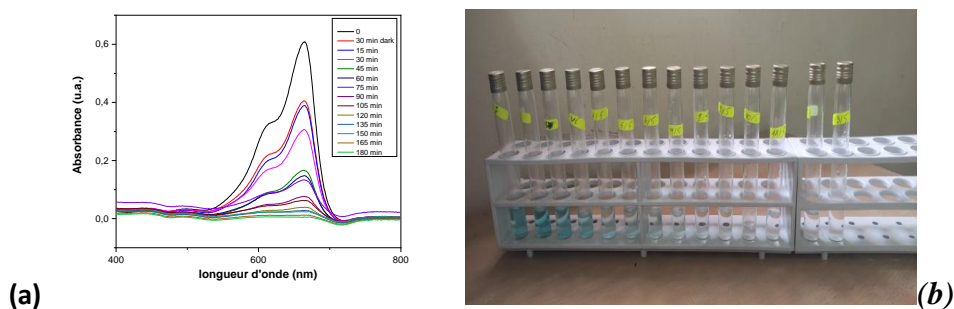
(a)



(b)

**Figure III. 11:** (a) Spectre d'absorption du bleu de méthylène (75%  $Ba_{0.97}W_{0.03}TiO_3$ , 25% ZnO).

(b) La dégradation de la couleur bleu.



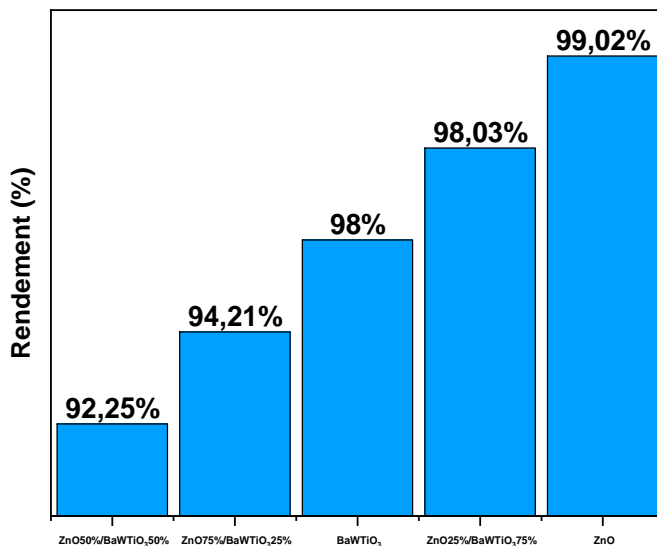
**Figure III. 12:**(a)Spectre d'absorption du bleu de méthylène (ZnO).

**(b)**La dégradation de la couleur bleu.

On calcule l'efficacité de la photocatalyse selon l'équation suivante :

$$R\% = (A_0 - A_t / A_0) \times 100 = (C_0 - C_t / C) \times 100$$

On constate que le rendement de dégradation de BM est plus élevé après 180 min d'irradiation solaire, il est illustré dans l'histogramme suivant :



**Figure III. 13:**Histogramme montre le rendement de dégradation de BM après 180 min d'irradiationsolaire.

Les résultats de notre étude montrent que l'oxyde de zinc issu de la synthèse verte est plus efficace pour dégrader le colorant bleu de méthylène. Le composite 25% ZnO / 75% Ba<sub>0,97</sub>W<sub>0,03</sub>TiO<sub>3</sub> se positionne en deuxième place en termes d'efficacité. Le

Ba<sub>0,97</sub>W<sub>0,03</sub>TiO<sub>3</sub>pur ainsi que le composite contenant une proportion plus importante de Ba<sub>0,97</sub>W<sub>0,03</sub>TiO<sub>3</sub> ont démontré une légère diminution de leur efficacité figure III.13. Il convient de noter que notre étude nécessite des expériences supplémentaires afin de confirmer que ces composites représentent une alternative intéressante en termes d'efficacité de dégradation des colorants, tels que le bleu de méthylène, par rapport aux matériaux de base utilisés.

### III.2.5.3 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique du BM est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = -dc/dt = K_{app} C$$

Où :

V : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg .L<sup>-1</sup> .min<sup>-1</sup>)

K<sub>app</sub> : Constante apparente de dégradation (min<sup>-1</sup>)

C : Concentration en solution du colorant (mg .L<sup>-1</sup>)

t : Temps d'irradiation (min<sup>-1</sup>)

L'intégration de cette équation (1) (avec la limitation: C = C<sub>0</sub> quand t= 0 min aboutit à l'équation suivante:

$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} t$$

Le traçage de ln (A<sub>0</sub>/A) en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k<sub>app</sub>. La **Figure III. 14**. Ci-dessous illustre le traçage de Ln (A<sub>0</sub>/A) en fonction du temps dans les conditions optimales pour tous les photocatalyseurs Le régression linéaire **R<sup>2</sup>** et la constante de vitesse pseudo première ordre **k(min<sup>-1</sup>)** des échantillons est déduite du tracé de la courbe Ln (A<sub>0</sub>/A)= f (t)

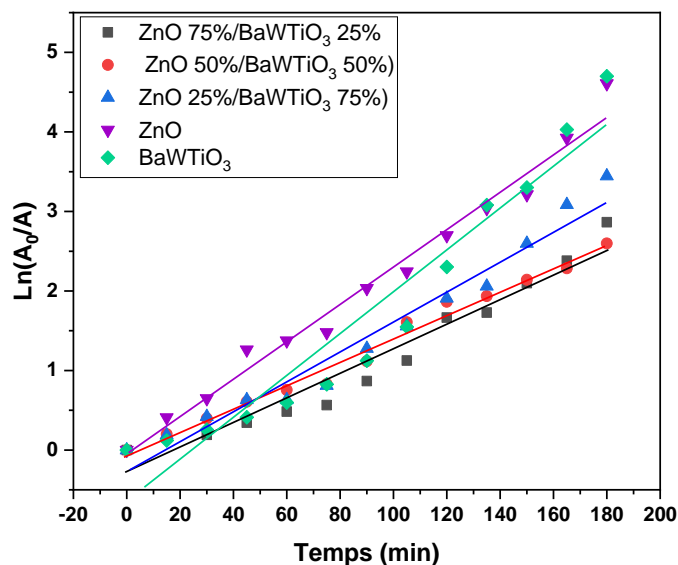


Figure III. 14:Évolution de  $\ln(A_0/A)$  en fonction de temps.

Le tableau III. 2 montre les valeurs des constantes de vitesses  $K_{app}$  et la régression linéaire  $R^2$  de chaque expérience.

Tableau III. 2: les valeurs des constantes de vitesses  $K_{app}$  et la régression linéaire  $R^2$  de chaque expérience.

Nom de l'échantillon	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
75% $\text{ZnO}_{0.75}/25\%$ $\text{BaWTiO}_3$	0.01575	0.95155
50% $\text{ZnO}/50\%$ $\text{BaWTiO}_3$	0.01464	0.98605
25% $\text{ZnO}/75\%$ $\text{BaWTiO}_3$	0.01885	0.9636
$\text{ZnO}$	0.02353	0.98106
$\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$	0.01798	0.9599

La meilleure efficacité photo-catalytique est obtenue avec un pourcentage 25% de  $\text{ZnO}$ -avec une décoloration presque complète de la solution de bleu de méthylène (98.03%) après un temps d'irradiation de 180 min. La réaction de photo-décomposition du bleu de méthylène suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse  $k = 0.01885 \text{ min}^{-1}$ .



### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

La vitesse initiale de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par (75% Ba<sub>0.97</sub>W<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>/25% ZnO) est plus élevée par rapport à la dégradation photocatalytique par les autres composites.

## References

- [1] T.A. Kurniawan, L. Yanyan, T. Ouyang, A.B. Albadarin, G. Walker, *Mater. Sci, Semicond, Process*, 73 (2018) 42–50.
- [2] A.B. Lavand, Y.S. Malghe, *J. Asian Ceram*, 3 (2015) 305–310.
- [3] Y. Ku, C.-N. Lin and W.-M. Hou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,349 (2011) 20-27.
- [4] N. Hellen, Thesis of Master of Engineering in Advanced Materials Engineering, Department of Advanced Materials Engineering, (2017).
- [5] S. R. Shanningrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and R. N. P. Choudhary, *Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics*, 24(2004) 163-170.
- [6] W.W. Lee, W.H. Chung, W.S. Huang, W.C. Lin, W.Y. Lin, Y.R. Jiang, C.C. Chen, *J. Taiwan Inst, Chem, Eng*, 44 (2013) 660–669.
- [7] Tauc. J and Menth. A, States in the gap, *Journal of Non-Crystalline solid*, 10 (1972) 569–85.
- [8] Bouam.H, Soufi.CH, mémoire de master, Etude comparative sur la synthèse des oxydes mixtes de structure pérovskite, Mohamed Khider Biskra (2022).

### Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est dédié à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant, le bleu de méthylène utilisé dans l'industrie textile.

Des nanocomposites ont été synthétisés en utilisant des matériaux de formule  $(x)\text{ZnO} / (1-x)\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ , avec différentes proportions de ZnO ( $x=0, 25, 50, 75, 100\%$ ). Le ZnO a été obtenu à partir de la synthèse verte et le  $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  par solide.

L'existence de bandes d'oxyde métallique dans le ZnO avant et après calcination a été confirmée à l'aide de la spectroscopie FT-IR.

Les analyses XRD d'échantillons de ZnO,  $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  et  $x \text{ZnO} / (1-x)\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  synthétisés montrent une bonne cristallinité des matériaux.

Le diffractogramme d'échantillon ZnO montre que la céramique est d'une symétrie hexagonale de paramètres  **$a = b = 3,2495 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2069 \text{ \AA}$** .

Le diffractogramme d'échantillon  $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  montre que la céramique est d'une symétrie cubique de paramètres  **$a = b = c = 4,019 \text{ \AA}$** .

Les diffractogrammes des échantillons ( $x\%$ )  $\text{ZnO}/\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  prouve la présence des deux structures et que l'hétérojonction entre les deux phases est bien réalisé.

Il est évident que le pourcentage de décoloration et de la photodégradation augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et que le modèle de Langmuir- Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante et en outre une Concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires.

Nous avons constaté que les testes photocatalytiques avec le matériau de 25% de ZnO donne de meilleur résultat avec un constante de vitesse apparente  $K_{app} = 0.01885 \text{ min}^{-1}$ .

On constate aussi que les photocatalyseurs obtenus puissent absorber non seulement les UV mais aussi de la lumière visible.

Toutefois, la photocatalyse est une méthode rapide et efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier le bleu de méthylène.

## Résumé

Des nanocomposites ont été synthétisés en utilisant des matériaux de formule  $(x)\text{ZnO} / (1-x)\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ , avec différentes proportions de ZnO ( $x=0, 25, 50, 75, 100\%$ ). Le ZnO a été obtenu à partir de la synthèse verte et le  $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  par synthèse classique (solide-solide). L'étude a porté sur leur efficacité photocatalytique, avec l'analyse de diffractogrammes de rayons X et FT-IR pour étudier leur structure. L'énergie de bande interdite des produits synthétisés a été calculée par la méthode indirecte de Tauc plot en utilisant l'UV-visible. L'étude photocatalytique de dégradation du polluant bleu de méthylène sous irradiation solaire a été réalisée. Les résultats indiquent que le ZnO est plus efficace pour dégrader le colorant bleu de méthyle. Le composite 25% ZnO / 75% BT se classe en deuxième position en termes d'efficacité. Les composites avec une proportion plus élevée de BT montrent une légère diminution de leur efficacité. Il est important de noter que des expériences supplémentaires sont nécessaires pour confirmer si ces composites représentent une alternative intéressante en termes d'efficacité de dégradation des colorants, tels que le bleu de méthyle, par rapport aux matériaux de base utilisée.

**Mots clé :** Nanoparticules, Photocatalyse, Synthèse verte, Oxyde de Zinc.

## Abstract

Nanocomposites were synthesized using materials of the formula  $(x)\text{ZnO} / (1-x)\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$ , with different proportions of ZnO ( $x=0, 25, 50, 75, 100\%$ ). ZnO was obtained from green synthesis and  $\text{Ba}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{TiO}_3$  from classical synthesis (solid-solid). The study focused on their photocatalytic efficiency, with the analysis of X-ray diffractograms and FT-IR to study their structure. The band gap energy of the synthesized products was calculated using the indirect Tauc plot method using UV-visible. The photocatalytic degradation study of the pollutant methylene blue under solar irradiation was conducted. The results indicate that ZnO is more effective in degrading methylene blue dye. The 25% ZnO / 75% BT composite ranks second in terms of efficiency. Composites with a higher proportion of BT show a slight decrease in their efficiency. It is important to note that further experiments are needed to confirm whether these composites represent an interesting alternative in terms of the efficiency of degrading dyes such as methylene blue, compared to the base materials used.

**Keywords:** Nanoparticles, Photocatalysis, Green Synthesis, Zinc Oxide.