



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes
Département de science de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de science de la matière
Filière de chimie
Spécialité chimie des Matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

Mayar Athmani

Le : 03 juin 2025

Dégradation des colorants par un composite BNT-Nps biosourcées

Jury :

Dr	Zelikha Necira	MCA	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr	Bounab Karima	Pr	Université Med Khider de Biskra	Rapportrice
Dr	Djoudi Lynda	MCA	Université Med Khider de Biskra	Examinatrice

Année universitaire : **2024/2025.**

Remerciements

بسم الله الرحمن الرحيم و الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين, اما بعد :

Tout d'abord, je remercie Allah, le tout grand puissant de m'avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté de mener à bien ce travail. L'ensemble de ce travail s'est déroulé au Laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra. Je souhaite tout particulièrement remercier Pr. Bounab Karima qui m'a encadré(e) et qui ma prodiguée durant toute la période de réalisation de ce mémoire. Je voudrais lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir transmis son sens de la pédagogie et son souci du détail. J'adresse également mes respectueux remerciements aux membres de jury .

Pr. Zelikha Necira de l'Université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Pr. Djoudi Lynda de l'Université de Biskra d'avoir bien voulu participer au jury.

Un grand merci à l'ensemble des Ingénieures de laboratoire de chimie de notre Département, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien ce travail.

Je citerai Chef de laboratoire Hayet Menasra.

Dr. Benbrika Chaima qui m'ont assurés les analyses de Spectrométrie Infrarouge (FTIR) et UV-Visible.

J'ai également une dette de reconnaissance envers tous les enseignants de chimie qui m'ont suivi durant mon cycle d'étude. Je remercie chaleureusement mes amies et collègues qui m'ont toujours aidés et encouragés.

Enfin, Je remercie ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance.



اهداء

الى الذي حملت اسمه فخرا و الى الذي كلله الله بالهيبة والوقار يا من حصد الاشواك عن دربي و وزع لي الراحة بدلا منها الى ابي. يا من صنعت من عطائه سلما لبلوغ النجوم بيدك الدافئة رسمت خطواتي، لك في كل حرف من هذا العمل بصمة لا تمحى لصبرك الذي كان خيرا معلما لي ولايمانك بي حين شككت في نفسي ولقلبك الواسع الذي يحمل همومي قبل أن أنطق بها أشهد الله أنك أعظم رجل وأن دعواتك كانت سر نجاحي فلك مني اليوم أعظم شكر يليق بفضلك ولك في كل صفحة من هذا العمل ذكرى ووفاء دعواتي لك بالصحة والعمر المديد، فأنت كنزي الذي لا يعوض وأسأل الله أن أكون فخرا يليق بك كما جعلتني ابنة تليق بحبك.

و الى من علمتني الاخلاق قبل ان اتعلمها الى الجسر الصاعد الى الجنة الى اليد الخفية التي ازالته عن دربي العقبات و من ظلت دعواتها تحمل اسمي ليلا و نهارا امي ادعو الله أن يطيل عمرك ويبارك في صحتك، و يجعلني ابنة بارّة تليق بحبك .

الى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي الى مصدر قوتي و ارضي الصلبة و جدار قلبي المتين اخواتي رتاج جنان رزان يقين مريم سيرين و اية اعمامي كمال سليم و عبدالله و عماتي نجاة نعيمة و امينة . الى ما ان ضاقت بي الدنيا وسعت بخطاهم و ان سقطت كانوا اول من رفعوني بكلماتهم . كل بقامه لكم مني كل الحب أسأل الله أن يجزيكم خير الجزاء ويحفظكم لي ذخرا وسندا مدى الحياة.

الى من رافقني بقلب قبل الدرب صديقاتي و زميلاتي وأهل الروح أحبائي.. يا من جعلتم التعب حلوا، والمشوار زهوا، لكم في قلبي مكان لا يُملا إلا بكم لأنكم كنتم السند حين تعثرت ولأن إيمانكم بي أشعل في العزيمة أقول بكل حب أنتم الأسرة التي اخترتها روعي والزهو التي عطرت مسيرتي، فشكرا لأنكم جعلتم النجاح أجمل، ولأنكم كنتم هنا حين احتجتكم أدعو الله أن يحفظكم لي، ويجعل حياتكم حديقة لا تذبل، و يجمعنا دائما على الخير كما جمعتنا على العلم.

وها أنا ذا.. بعد رحلة من التحدي والعمل أفقت اليوم لأقول بكل تواضع هذا الجهد ثمرة تكاتف الأرواح وبصمة كل يد أمنت بي أشكر الله أولا وآخر الذي من علي بنعمة الإتمام وجعل في طريقي أناسا أضاءت ، أسأل الله أن يجعل هذا العمل نورا يهدي، وبابا للخير، و أن يكتب الأجر لكل من ساندني، اللهم اجعل هذا العمل خالصا لوجهك، نافعا لعبادك واجعله بداية خير لا نهاية لها . (النمل: 19) "رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ"

اللهم اجعل هذا العمل خالصا لوجهك الكريم، واجعله نورا يهدي، وبابا للرحمة والعلم النافع . اللهم انفع به كل من قرأه واغفر لي ولوالدي وللمن دعا لي، وارزقني العلم النافع والعمل الصالح سُبْحَانَ رَبِّكَ رَبِّ الْعِزَّةِ عَمَّا يَصِفُونَ، وَسَلَامٌ عَلَى الْمُرْسَلِينَ، وَالْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ



Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Liste d'abréviations	III
Introduction générale	01
Références	03

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPOSITES

BNT DOPE/NANOPARTICULES BIOSOURCEES

I.1. Introduction	05
I.2. Les pérovskites BNT comme matériau prometteur en photo-catalyse	05
I.2.1. Structure et propriétés du BNT(Bismuth Soduim Titane)	05
I.2.2. Mécanismes photo-catalytique sous lumière Visible/ UV de BNT	07
I.2.2.a. Absorption photonique et génération de paires électron/trou	07
I.2.2.b. Séparation et migration des charges	07
I.2.2.c. Réactions redox en surface	07
I.2.3. Applications environnementales des BNT ($\text{Ba}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{TO}_3$)	08
I.2.3.a. Dégradation des colorants organiques	08
I.2.3.b. Traitements des eaux usées industrielles	09
I.2.3.c. Purification de l'air	09
I.2.3.d. Détection et capteurs de contaminants	09
I.2.3.e. Alternative verte au pérovskites au Plomb	10
I.3. Nanoparticules Biosourcées	10
I.3.1. Définition et origines	10
I.3.2. Méthodes de synthèse verte des nanoparticules	11
I.3.3. Avantages des nanoparticules biosourcées	12

I.4. La méthode des sels fondus	12
I.5. Composites BNT/nanoparticules biosourcées	13
I.5.1. Stratégies de dopage	13
I.5.2. Effet du dopage sur les propriétés structurales et chimiques	14
I.6. Conclusion	14
Références	16

CHAPITRE II ETUDE EXPERIMENTALE

I.1. Introduction	21
II.2. Choix de la Composition BNT/ZnO	21
II.3. Techniques de caractérisation	22
II.3.1. Diffraction de rayon X (DRX)	22
II.3.1.1. Principe (DRX)	23
II.3.2. La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR)	23
II.3.2.1. Analyse des spectres FTIR	24
II.3.2.2. Principe	24
II.3.3. La spectroscopie UV-Visible	25
II.3.3.1. Principe	25
II.3.3.2. Loi de Beer Lambert	25
II.3.3.3. Calcule l'énergie de gap (E_g) et tauc plot	26
II.4. Les colorants	27
II.4.1. Définition	27
II.4.2. Classification des colorants	27
II.4.2.1. Les colorants naturels	27
II.4.2.2. Les colorants synthétiques	28
II.4.2.2.1. Classification chimique	28

II.4.3. Utilisations des colorants	30
II.4.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé	31
II.4.4.1. Sur l'environnement	31
II.4.4.2. Sur la santé	31
II.5. Choix des colorants	31
II.5.1. Méthyle Orange	32
II.5.2. Violet de gentiane	32
II.6. Conclusion	32
Références	33

CHAPITRE III CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOCATALYTIQUE D'UN COMPOSITE BNT DOPE /ZnO

III.1. Introduction	36
III.2. Caractérisation physico-chimique du composite BNT DOPE/ ZnO	36
III.2.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	36
III.2.2. Analyse fonctionnelle par spectroscopie infrarouge (FTIR)	37
III.3. Étude des propriétés photocatalytiques	39
III.3.1. Spectroscopie UV-Visible	39
III.3.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbes d'étalonnage)	40
III.4. Photodégradation des colorants sous irradiation solaire	41
III.4.1. Protocole expérimental	41
III.4.2. Dégradation individuelle du méthyl orange (MO) et du violet de gentiane (GV) par ZnO et BNT DOPE / ZnO	42
III.4.3. Dégradation du mélange binaire MO/GV par ZnO et BNT DOPE / ZnO	43
III.5. Modélisation cinétique de la dégradation photocatalytique	45

III.6. Conclusion	48
Références	49
Conclusion Générale	
Résumé	
Abstract	
الملخص	

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES COMPOSITES BNT/NANOPARTICULES BIOSOURCEES

Figure I.1: Représentation d'une maille pérovskite de type ABO_3	05
Figure I.2: Structure pérovskite prototype cubique du BNT.	05
Figure I.3: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique	06
Figure I.4: Effets synergiques du pH et de la polarisation électrique sur l'activité photocatalytique du	08
Figure I.5: Divers ressources naturelles utilisées pour la synthèse verte de nanoparticules	10
Figure I.6: Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal.	11

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE

Figure II.1: Diffractogramme de RX l'échantillon ZnO pure.	22
Figure II.2: Préparation de composites.	22
Figure II.3: L'appareil de diffraction des rayons X.	23
Figure II.4: Présentation du broyage et le pastille.	24
Figure II.5: Présentation de l'appareil infrarouge.	24
Figure II.6: Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance	26
Figure II.7 : Les sources naturelles des colorants végétaux et animaux.	28
Figure II.8: Structure de colorant azoïque.	28
Figure II.9: Structure de colorant triphénylméthane.	29
Figure II.10: Structure de colorant anthraquinonique	29
Figure II.11: Structure de colorant indigoïde.	29
Figure II.12: Structure de colorant xanthéne.	30
Figure II.13: Structure de colorant nitré et nitrosé.	30
Figure II.14 : Structure de colorant Phtalocyanine.	30

CHAPITRE III : CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOCATALYTIQUE DU COMPOSITE BNT/ZnO DOPE

Figure III.1 : Le diffractogramme RX du composite BNT dopé/ZnO_{Nps} .	37
Figure III.2 : Spectres FTIR du ZnO pur et du composite BNT dopé/ZnO, mettant en évidence les principales bandes d'absorption caractéristiques des deux matériaux.	38
Figure III.3 : (a) Spectre d'absorption, (b) la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) du ZnO _{Nps} et ZnO Nps/BNT.	40
Figure III.4 : (a) Courbe d'étalonnage du OM ($\lambda_{\max} = 465$ nm) (b) Courbe d'étalonnage du GV ($\lambda_{\max} = 583$ nm).	41
Figure III.5: Dégradation photocatalytique du méthyl orange S1 (OM) sous irradiation solaire en présence des catalyseur BNT/ZnO Nps.	43
Figure III.6: Dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane S2 (GV) sous irradiation solaire en présence des catalyseur BNT/ZnO Nps.	43
Figure III.7 : Evolution temporelle d'absorption de mélange (S3) sur le catalyseur.	45
Figure III.8 : Courbes cinétiques de dégradation (gauche) et linéarisation selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood (droite) pour MO, GV et leur mélange, en présence des catalyseurs ZnO _{Nps} et BNT dopé /ZnO _{Nps} .	46
Figure III.9 : Histogrammes comparatifs des constantes apparentes de vitesse Kapp pour les systèmes colorants (seuls ou en mélange) avec les photocatalyseurs ZnO et BNT /ZnO _{Nps} .	47

Liste des tableaux

Tableau II.1 caractéristiques physicochimiques de méthyle orange et gentiane de violet. **32**

Tableau III.1 Paramètres DRX des plans (hkl) du composite BNT /ZnO_{Nps} : position, espacement interréticulaire, intensité, FWHM et taille des cristallites. **38**

Liste d'abbreviation et des symboles

BNT	Bismuth Sodium Titanate
UV/vis	Ultra violet /visible
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
é	Electron
h⁺	Trou
COV	composés organiques volatils
PZT	titanate zirconate de plomb
PZC	Point of Zero Charge
XRD	diffraction des rayons X
TEM	microscope électronique à transmission
ICDD	Centre international pour les données de diffraction
d	distance inter réticulaire,
n	l'ordre de diffraction
Θ	l'angle de Bragg
FTIR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
P₀	puissance
DO	densité optique
C	concentration
ε	la longueur du trajet optique.
A	L'absorbance
T	la transmittance
I₀	Intensité lumineuse incidente.
I	Intensité lumineuse transmise.
λ	longueur d'onde
E_g	Energie de gap
h	constante de Planck.
ν	fréquence du photon.
γ	Facteur dépend de la nature de la transition électronique
TPM	triphénylméthanes

MO	Méthyle orange
GV	Gentiane violet
Nps	Nanoparticules biosourcées
R	L'efficacité de dégradation
C_t	Concentration résiduelle du colorant en solution (mg/L).
A_t	Absorbance à un instant t du traitement.
V	vitesse de dégradation photo catalytique
Kapp	constant apparente de dégradation
t	Temps d'irradiation

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

La pollution de l'eau résulte principalement du rejet d'eaux souillées issues de nos activités quotidiennes, telles que le lavage et le nettoyage, mais également des activités industrielles et agricoles. Ces rejets, qu'ils soient domestiques ou industriels, ont fortement contribué à la dégradation des ressources en eau, affectant aussi bien les eaux de surface que les eaux souterraines. Cette dégradation représente un danger majeur pour l'environnement et constitue une menace sérieuse pour la santé humaine.

Parmi les principales sources de pollution figurent les effluents industriels, déversés directement dans les rivières, les lacs ou les nappes phréatiques. Ces rejets sont reconnus comme une cause majeure de contamination de l'environnement. En particulier, les colorants organiques représentent l'une des catégories les plus préoccupantes de polluants présents dans les eaux usées industrielles. Les industries textiles en sont les principaux émetteurs, générant et déversant d'importantes quantités de ces substances chimiques. Ces colorants sont non seulement nocifs pour les écosystèmes aquatiques, mais également pour la santé humaine [1-2].

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide. La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [3-4].

L'objectif de notre travail est d'étudier la photo-catalyse de colorant orange de méthyle et le gertiane violet en présence du nouveaux catalyseur BNT/ ZnO_{Nps} sous l'irradiation de la lumière naturelle de soleil. Différentes techniques d'étude sont

utilisées pour vérifier la pureté de catalyseur tels que DRX, FTIR, et de spectroscopie UV- visible pour l'étude photo-catalytique.

Ce mémoire, après une introduction générale, se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre : Il abordera de l'étude des matériaux composites à base de perovskite BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) comme photocatalyseurs efficaces pour le traitement des eaux polluées.

Le deuxième chapitre : Il abordera l'étude expérimentale et les méthodes de caractérisation physique et chimique tels que l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) et spectroscopie UV-visible.

Le troisième chapitre : Présentera les résultats obtenus au cours de cette étude et les discutera en fonction des moyens disponibles.

Enfin, la conclusion générale résumera l'essentiel de notre travail.

References

- [1] **Wang,Yajun , Lu,Kecheng , Feng,Changgen.**" Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst ". Article scientifique. Université Beijing Institute of Technology. Journal of Rare Earths . 31.4 (2013). 360-365.

- [2] **Rauf,Muhammad Abdul , Meetani,Muhammad Abdul , Hisaindee, Shaikh.**" An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals ". Article scientifique. Université United Arab Emirates .Desalination. 27.6 (2011). 13-27.

- [3] **Linsebigler,Amy Lynn , Lu,Guangquan , Yates, John Thomas.**"Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results." Article scientifique. Université Pittsburgh. Chemical reviews 95.3 (1995). 735-758.

- [4] **Ahnemann , Detlef,Werner.** "Photocatalytic Water Treatment Solar EnergyApplications."Article scientifique. Université Hannover–Institut für Solar Energy.77. 5 (2004). 445-459.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE SUR
DES COMPOSITES
BNT/NANOPARTIULES
BIOSOURCEES

I.1.Introduction

L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procès de sédimentation) ou décomposition, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Mais, ce procès naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. Et les humains sont en train d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau de lesquels nous buvons. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau nous entourent [1].

I.2.Les Pérovskites BNT comme matériau prometteur en photocatalyse

I.2.1. Structure et propriétés du BNT (Bismuth Sodium Titanate)

Les pérovskites de type Bismuth Sodium Titanate (BNT) présentent une structure cristalline de type ABO_3 , où les sites A sont occupés par des ions Bi^{3+} et Na^+ , tandis que les sites B contiennent des ions Ti^{4+} selon la fig.1[2].

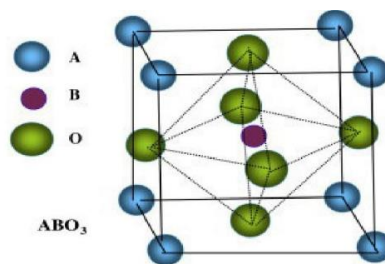
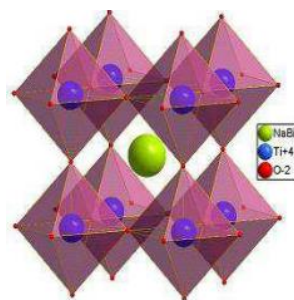


Figure I.1: Représentation d'une maille pérovskite de type ABO_3 [3].



FigureII.2 : Structure pérovskite prototype cubique du BNT [4].

Cette configuration particulière confère au BNT des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables, ainsi qu'une bande interdite modérée ($\sim 3,1-3,4$ eV), idéale pour l'absorption partielle de la lumière visible [5]. Les distorsions structurales dues aux orbitales $6s^2$ de Bi^{3+} améliorent également la polarisation spontanée, favorisant la séparation des porteurs de charge sous irradiation [6,7].

I.2.2. Mécanismes photo-catalytiques sous lumière visible/UV de BNT

Le mécanisme photocatalytique des pérovskites BNT peut être décomposé en trois étapes fondamentales : **(a)** Absorption photonique et génération de paires électron-trou, **(b)** Séparation et migration des charges, et **(c)** Réactions redox en surface, comme illustré dans la **Figure I.3** et confirmé par plusieurs études récentes [3,4,5,6].

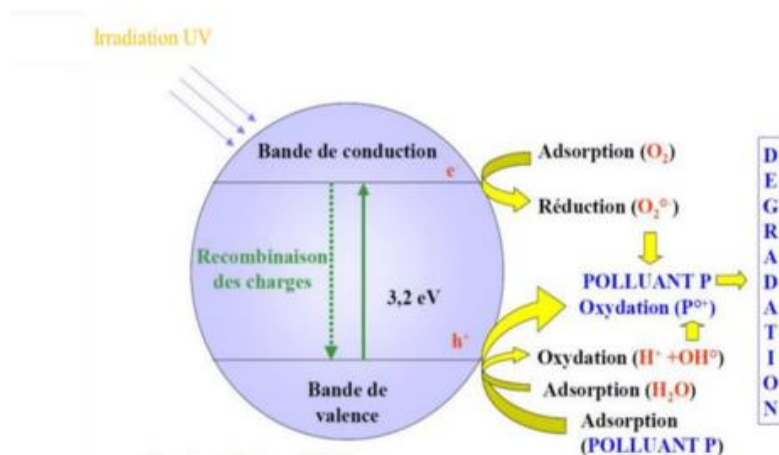


Figure I.3 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [8].

I.2.2. a. Absorption photonique et génération de paires électron-trou

Sous irradiation lumineuse (UV/visible), les photons dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du BNT ($\sim 3.1-3.4$ eV) [9, 10] sont absorbés, provoquant l'excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Ce processus génère des paires électron-trou (e^-h^+) métastables, comme démontré par Zhao, Shuang, et al [11], grâce à des études de spectroscopie UV-Vis et de photoluminescence.

I.2.2. b. Séparation et migration des charges

- La nature ferroélectrique du BNT, attribuée à sa structure cristalline polarisée [12], favorise la séparation spatiale des porteurs de charge :
- Les électrons excités migrent vers les sites Ti^{4+} dans les octaèdres TiO_3
- Les trous positifs se localisent préférentiellement sur les orbitales $6s^2$ de Bi^{3+}
Cette séparation charge-spatiale réduit significativement la recombinaison des porteurs, comme l'ont quantifié Zhao Shuang, et al. [11]

• **I.2.2. c. Réactions redox en surface**

Les porteurs séparés initient des réactions en cascade à la surface du photocatalyseur [13, 14] :

Réduction de l'oxygène : $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$ (radical superoxyde)

Oxydation de l'eau : $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+$ (radical hydroxyle).

I.2.3. Applications environnementales des BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) Grâce à leurs propriétés ferroélectriques, photocatalytiques et leur stabilité chimique, les pérovskites BNT trouvent des Applications prometteuses dans la dépollution environnementale tels que : Dégradation des colorants organiques, Traitement des eaux usées industrielles, Purification de l'air, Détection et capteurs de contaminants et Alternative verte aux pérovskites au plomb. La section suivante détaille ces applications.

I.2.3.a. Dégradation des colorants organiques

Les eaux usées générées par l'industrie textile et les encres contiennent une large gamme de colorants synthétiques réputés non biodégradables et résistants aux traitements classiques. Grâce à leur activité photocatalytique sous irradiation UV, les pérovskites BNT permettent la minéralisation de ces colorants en produits inoffensifs tels que le dioxyde de carbone, l'eau et d'autres sous-produits organiques simples. Des études ont notamment montré leur efficacité dans la dégradation de colorants courants tels que le bleu de méthylène [15], l'orange de méthyl [16], ou le Rhodamin-B [17]. L'efficacité du processus dépend fortement de plusieurs paramètres, notamment Le

temps d'exposition, le pH du milieu, la concentration initiale du colorant et la morphologie spécifique des particules de BNT utilisées.

Les travaux de Vaishali Gupta et al. [17] démontrent que le BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) améliore significativement la dégradation photocatalytique des colorants organiques, comme l'illustre notre schéma par ses mécanismes clés illustré sur la figure I.4: (1) modulation de charge de surface via contrôle du pH, et (2) séparation de charges accrue sous polarisation électrique.

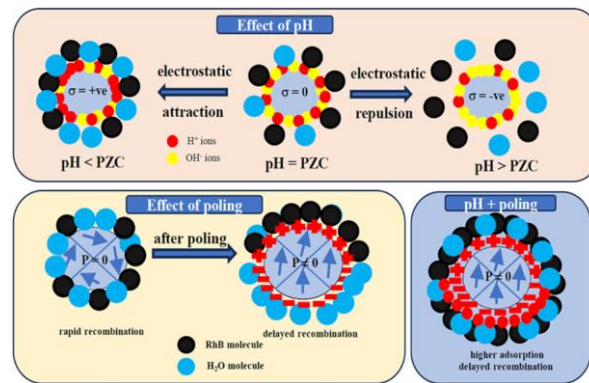


Figure I.4 : Effets synergiques du pH et de la polarisation électrique sur l'activité photocatalytique du BNT [17].

I.2.3.b. Traitement des eaux usées industrielles

Au-delà des colorants, les pérovskites BNT ou composés à base de BNT sont également efficaces pour le traitement de divers polluants organiques présents dans les effluents industriels [18,19]. Leur activité photocatalytique permet de dégrader des composés organiques persistants tels que certains pesticides (comme l'atrazine ou le glyphosate), des résidus pharmaceutiques (notamment le paracétamol ou l'ibuprofène), ainsi que des hydrocarbures ou des composés phénoliques. De plus, leur surface réactive peut favoriser l'adsorption ou la réduction de certains métaux lourds tels que le plomb (Pb^{2+}) ou le chrome hexavalent (Cr^{3+}), surtout lorsqu'ils sont associés à des agents dopants ou à des matériaux carbonés. Ces propriétés positionnent les BNT comme une solution polyvalente et durable pour la dépollution des eaux usées complexes.

I.2.3.c. Purification de l'air

Les composés à base BNT peuvent également être utilisés pour la purification de l'air, notamment en milieux intérieurs ou semi-fermés, où la qualité de l'air est souvent compromise par la présence de composés organiques volatils (COV) [20]. Sous l'effet de la lumière UV, les BNT catalysent l'oxydation de molécules toxiques comme le formaldéhyde, le toluène ou le benzène, transformant ces polluants en produits inertes. Ils sont également capables de décomposer certains gaz nocifs tels que les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2) ou le monoxyde de carbone (CO). Ces matériaux peuvent être intégrés dans des revêtements photocatalytiques ou des filtres à air, permettant une purification continue et passive des environnements contaminés.

I.2.3.d. Détection et capteurs de contaminants

Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des pérovskites à base de BNT en font d'excellents candidats pour la conception de capteurs destinés à la surveillance environnementale [21,22]. Ces dispositifs peuvent détecter des gaz tels que l'ammoniac, l'éthanol ou l'acétone grâce à des variations mesurables de résistance ou de polarisation lorsqu'ils sont exposés à ces substances. De même, certains capteurs basés sur les BNT sont capables de repérer la présence d'ions métalliques ou de modifications de pH dans l'eau. Ces technologies permettent une détection rapide, sensible et fiable des contaminants, facilitant ainsi le suivi en temps réel de la qualité de l'air et de l'eau [23].

I.2.3.e. Alternative verte aux pérovskites au plomb

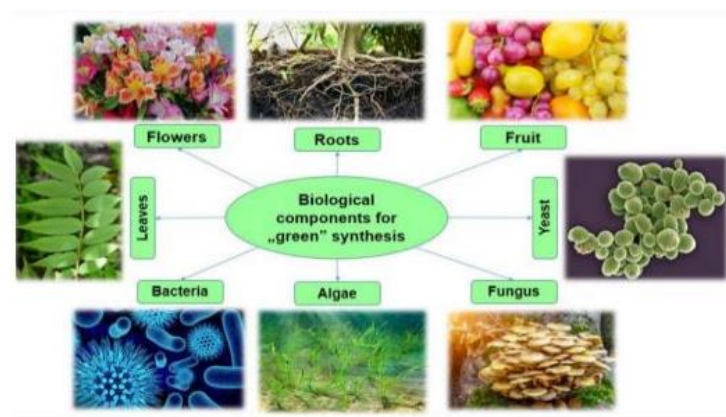
Contrairement à d'autres matériaux ferroélectriques comme les pérovskites à base de plomb (notamment le PZT), les BNT ne contiennent pas de métaux lourds toxiques, ce qui constitue un avantage majeur pour les applications environnementales [24]. Leur caractère sans plomb réduit le risque de contamination secondaire, en particulier dans les systèmes en contact direct avec des milieux naturels tels que l'eau ou l'air. De plus, les BNT sont compatibles avec les normes environnementales internationales telles que RoHS et REACH, renforçant leur position en tant que

matériaux éocompatibles. Cette dimension verte et durable favorise leur intégration dans les technologies émergentes de dépollution et de détection.

I.3. Nanoparticules biosourcées

I.3.1. Définition et origines

Les nanoparticules biosourcées désignent des nanomatériaux produits à partir de ressources naturelles renouvelables, généralement via des procédés de synthèse dits « verts » ou écologiques [25]. Contrairement aux méthodes physico-chimiques classiques, souvent énergivores et génératrices de sous-produits toxiques [26], la synthèse verte repose sur l'utilisation de sources biologiques telles que les plantes, les micro-organismes, les algues ou les déchets agroalimentaires. Ces sources contiennent naturellement des biomolécules actives — comme les polyphénols, les flavonoïdes, les enzymes ou les protéines — capables de réduire les ions métalliques et de stabiliser les nanoparticules formées. Ainsi, les extraits de feuilles, fruits, racines, écorces ou même de résidus végétaux peuvent être utilisés comme agents réducteurs et capping naturels. Ce mode de synthèse s'inscrit dans une démarche écoresponsable, limitant l'impact environnemental tout en valorisant des ressources abondantes et souvent issues de filières de recyclage ou de co-produits agricoles.



FigureI.5 : divers ressources naturelles utilisées pour la synthèse verte de nanoparticules [27].

I.3.2. Méthodes de synthèse verte des nanoparticules

La synthèse verte des nanoparticules biosourcées repose sur l'utilisation de matrices biologiques capables de réduire des ions métalliques en nanoparticules tout en assurant leur stabilisation. Parmi les approches les plus courantes, on distingue la **synthèse à partir d'extraits végétaux**, qui constitue l'une des méthodes les plus simples, rapides et respectueuses de l'environnement [28]. Les paramètres de synthèse tels que le pH, la température, la concentration des réactifs, le temps de réaction et l'agitation sont finement ajustés pour contrôler la taille, la forme et la distribution des nanoparticules obtenues. Ces méthodes, dites Vertes et propres, sont non seulement compatibles avec les principes de la chimie verte, mais permettent également de produire des nanomatériaux fonctionnalisés de manière naturelle, facilitant leur intégration dans des systèmes environnementaux ou biomédicaux.

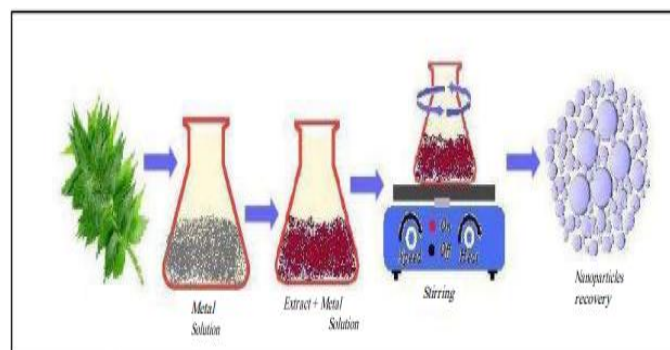


Figure I.6 : Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal [29].

I.3.3. Avantages des nanoparticules biosourcées

Les nanoparticules biosourcées présentent de nombreux avantages par rapport à celles issues de synthèses conventionnelles. Tout d'abord, elles offrent une **réduction significative de la toxicité environnementale**, puisqu'aucun solvant organique ni agent chimique agressif n'est utilisé. Cela les rend particulièrement adaptées aux applications dans les domaines de l'environnement, de l'agroalimentaire, ou de la biomédecine. Ensuite, les biomolécules issues des extraits naturels servant de capping agents confèrent aux nanoparticules une **stabilité colloïdale améliorée** et une **biocompatibilité accrue**, ce qui favorise leur dispersion dans les milieux aqueux et limite leur aggrégation.

Par ailleurs, ces nanomatériaux peuvent bénéficier d'une **activité biologique intrinsèque**, héritée des molécules végétales ou microbiennes adsorbées à leur surface, leur conférant des propriétés antimicrobiennes, antioxydantes, ou catalytiques supplémentaires [30, 31]. Enfin, la production de nanoparticules biosourcées permet de **valoriser des ressources locales peu exploitées**, notamment des déchets agricoles ou végétaux, tout en réduisant les coûts de production et l'empreinte carbone. Ce caractère durable, non toxique, et économiquement viable positionne les nanoparticules biosourcées comme une alternative stratégique dans le développement de technologies vertes et responsables.

I.4. La méthode des sels fondus : Les sels fondus sont des composés ioniques (comme les chlorures, nitrates ou carbonates) qui, lorsqu'ils sont chauffés au-delà de leur point de fusion, passent à l'état liquide tout en conservant leur nature ionique.

I.5. Composites BNT / Nanoparticules biosourcées

I.5.1. Stratégies de dopage

L'intégration de nanoparticules biosourcées dans la matrice des pérovskites BNT repose principalement sur des stratégies de dopage ou de combinaison en composite hétérogène. Le dopage peut être réalisé par substitution partielle d'atomes dans le réseau cristallin du BNT, notamment sur les sites A (Bi^{3+} ou Na^+) ou B (Ti^{4+}), à l'aide d'éléments biosourcés (Fe, Cu, Zn, Ag, etc.) [32]. Ces éléments sont souvent introduits à partir de nanoparticules synthétisées par voie chimique ou physique, incorporées durant la synthèse sol-gel, hydrothermale, par combustion assistée ou voie solide-solide. Alternativement, les nanoparticules biosourcées peuvent être mélangées mécaniquement ou physiquement à la poudre BNT pour former des composites hybrides à interface active, favorisant l'intégration de nanoparticules biosourcées dans la matrice des pérovskites BNT repose principalement sur des stratégies de dopage ou de combinaison en composite hétérogène. [32-35].

I.5.2. Effets du dopage sur les propriétés structurales et chimiques

Par ailleurs, ces modifications structurales se traduisent par des améliorations notables des performances photocatalytiques, notamment une élévation de l'activité de dégradation de polluants organiques et une réduction de la bande interdite, renforçant l'absorption optique. De plus, certains dopants renforcent la stabilité thermique et chimique du matériau, rendant ces composites particulièrement prometteurs pour des applications environnementales et durables [36].

I.6. Conclusion

Les composites à base de pérovskites BNT dopées par des nanoparticules biosourcées représentent une voie prometteuse pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants organiques. Grâce à leur activité photocatalytique, renforcée par le dopage biosourcé, ces matériaux permettent une dégradation efficace, durable et respectueuse de l'environnement. L'optimisation des conditions de fonctionnement, ainsi que la compréhension fine des mécanismes réactionnels impliqués, sont des éléments clés pour le développement de technologies de traitement de l'eau plus vertes et performantes. Ces recherches ouvrent également des perspectives vers des applications plus larges, incluant la purification de l'air et la détection de polluants.

Références :

- [1] **Zeid Selma et Chabira Zineb.** "Effet de dopage par le samarium (Sm) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopé." Mémoire de Master. Université Mohamed Khider- Biskra.(2019).
- [2] **Boumesrane Amiret Bounour Omar.** "L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO₂UV). " Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah - Ouargla. (2015).
- [3] **Takenaka Tadashi, Hajime Nagata, et Yuji Hiruma.** "Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics." Article scientifique. Université Tokyo of Science . Japanese Journal of Applied Physics 47.5S (2008). 3787–3801.
- [4] **Bousquet Marie.** "Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃. " Thèse de doctorat. Université de Limoges-France .Diss Limoges .(2010).
- [5] **Rödel Jürgen, Webber Kyle Grant ,Dittmer Robert , Jo Wook ,Kimura, Masahiko et Damjanovic Dragan.** "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application." Article scientifique. Universités/Institutions Technische Universität Darmstadt Journal of the European Ceramic Society 35.6 (2015). 1659–1681
- [6] **Li Min , Huang Hongliang ,Yu Shuping , Tian Nan et Zhang Yadong.**"Facet, junction and electric field engineering of bismuth-based materials for photocatalysis." Université Fudan-Chine. ChemCatChem 10.20 (2018).4477-4496.
- [7] **Wu,J,etal.(2020).**"BNT-based perovskites for photocatalytic dye degradation:Role of defects and ferroelectricity." AppliedCatalysisB:Environmental, 27,0118873.
- [8] **Zhang Liang , Chang Feng ,Yan SamiRtimi et Jayasundera Bandara.**"Piezoelectric materials for catalytic/photocatalytic removal of pollutants: Recent advances and outlook." Article scientifique. Applied Catalysis B Environmental. École Polytechnique Fédérale de Lausanne-Suisse. 24.1 (2019).256-269.

- [9] Kim Chang-Yeoul, Tohru Sekino, et Koichi Niihara.** "Optical, mechanical, and dielectric properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ thin film synthesized by sol-gel method." Article scientifique. Université Tohoku. Journal of sol-gel science and technology. 5.5 (2010).306-310.
- [10] Rawat Meera et Kailash Lal Yadav.** "Study of structural, electrical, magnetic and optical properties of $0.65\text{BaTiO}_3\text{--}0.35\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ multiferroic composite." Article scientifique. University of Rajasthan-Jaipur Journal of alloys and compounds .59.7 (2014).188-199.
- [11] Shuang Zhao , Mengyao Li , Shuang Li, Chongjun Zhao, Yong Zhang, Wenbo Li , Zhaoliang Zhang , Tianlong Deng , Dong Wang, Junhua Zhang et Huaming Yang.**"Advances in ferroelectric and piezoelectric photocatalysts with oxygen vacancy." Article scientifique. Université China. Carbon Letters 35.1 (2025).287-308.
- [12] Xiaojun Wu, Chao Hou , Chen Yang ,Yao Jin ,Qingrui Yin , Min Wu Jie-Fang Li et Chunlin, Zhang.**"Pivotal role of polarization coupling on strain evolution in BNT-based systems." Acta Materialia 27.8 (2024). 120227.
- [13] Eswar Satyapaul Singh et Jaeyeong Heo.** "Atomic layer deposited photocatalysts: comprehensive review on viable fabrication routes and reactor design approaches for photo-mediated redox reactions." Article scientifique. Institute Gwangju. Journal of Materials Chemistry A 7.30 (2019).17703-17734.
- [14] Hagfeldt Anders et Michael Graetzel.** "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems." Article scientifique. Université Uppsala .Chemical reviews 95.1 (1995).49-68.
- [15] Shukla Abhishek, Vishal Singh Chauhan et Rahul Vaish.** "Photocatalytic Dye Degradation: A Parametric Study using $0.937(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}0.063\text{BaTiO}_3$ Catalyst." Article scientifique. Institute Indian .Ceramics International (2025).
- [16] Liu Zhu, Yue Zhang , Yan Zhu, Rui Wang Chunyang, Wang Xiaoqing et Xu Cheng Peng.**" $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}x\text{BiFeO}_3$ solid solutions with enhanced piezocatalytic dye degradation." Article scientifique. Université Changchun. Separation and Purification Technology. 290 .(2022). 120831.
- [17] Gupta Vaishali et Satyendra Singh.** "Improved photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric nanoparticles:

- Optimization of pH and poling." article scientifique.Université Jawaharlal Nehru. Chemistry of Inorganic Materials 3 (2024). 100051.
- [18] **Sharma Sangeeta et Amandeep Kaur.** "Various methods for removal of dyes from industrial effluents-a review." Article scientifique. Université de Sangeeta Sharma. Indian J. Sci. Technol 11.12 (2018).1-21.
- [19] **Ma Xiaomei et al.** "Piezoelectric-enhanced rapid degradation of sulfamethoxazole using the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_0.5\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ /Peroxymonosulfate process." Article scientifique. Université Kunming.Chemical Engineering Journal 512 (2025).161955.
- [20] **Rödel Jürgen .** "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application." Article scientifique. Université Technische-Darmstadt.Journal of the European Ceramic Society 35.6 (2015). 1659-1681.
- [21] **Priyanka Thakur , Navdeep Sharma , Dinesh Pathak , Pankaj Sharma, Kamal Kishore , Shashi Dhar et Madan Lal"**State-of-art review on smart perovskites materials: properties and applications."article scientifique. Université Eternal Emergent Materials 7.3 (2024). 667-694.
- [22] **Caozhuang Deng , Yi Zhang , Dan Yang, Haizhong Zhang et Minmin Zhu"**Recent progress on barium titanate-based ferroelectrics for sensor applications."article scientifique . Université Fuzhou-Chine. Advanced Sensor Research 3.6 (2024). 2300168.
- [23] **Akshayveer Akshayveer.** "Environment-friendly technologies with lead-free piezoelectric materials: A review of recent developments, applications, and modelling approaches." Article scientifique. Université Wilfrid Laurier-Canada. arXiv preprint arXiv:2502.20250 (2025).
- [24] **Panda Prasanta et Kumar.** "Environmental friendly lead-free piezoelectric materials." Article scientifique.National Aerospace Laboratories-Inde.Journal of materials science 44.19 (2009). 5049-5062.
- [25] **Sadiku et Emmanuel Rotimi.** "Synthesis of bio-based and eco-friendly nanomaterials for medical and BioMedical applications." Université Covenant-Nigeria. Chapitre de livre scientifique.Green biopolymers and their nanocomposites (2019).283-312.
- [26] **Samuel Eshorame Sanni, Babalola Aisosa Oni, Emeka Emmanuel Okoro et Shivani Pandya."**Recent advances in the use of biogenic nanomaterials and

photocatalysts for wastewater treatment: challenges and future prospects." Article scientifique. Université Covenant-Nigeria. Frontiers in Nanotechnology 6 (2024). 1469309.

- [27] **Abdelraof Mohamed .** "Green synthesis of bacterial cellulose/bioactive glass nanocomposites: Effect of glass nanoparticles on cellulose yield, biocompatibility and antimicrobial activity." Article scientifique. National Research Centre-Égypte. International journal of biological macromolecules 138 (2019).975-985.
- [28] **Arun Govind Ingale et Anil Namdeo.** "Biogenic synthesis of nanoparticles and potential applications: an eco-friendly approach." Article scientifique. Université North Maharashtra- Inde. J Nanomed Nanotechol 4.165 (2013). 1-7.
- [29] **Sergiy Ivanovych Tsekhmistrenko, Volodymyr Serhiyovych Bityutskyy Olena et Sergiyivna Tsekhmistrenko**"Bacterial synthesis of nanoparticles: A green approach." Article scientifique. Institut d'écologie et de biotechnologie-Ukraine .Biosystems Diversity 28.1 (2020). 9-17.
- [30] **Sapana Jadoun, Rizwan Arif, et Nirmala Kumari Jangid.** "Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review." Article scientifique. University of Delhi-Inde. Environmental Chemistry Letters 19.1 (2021). 355-374.
- [31] **Rafique, Muhammad.** "A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications."article scientifique. Université de Gujrat-akistan.Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology 45.7 (2017). 1272-1291.
- [32] **Wen Zhu, Zong-Yang Shen, Wei Deng, Kai Li, Wenqin Luo, Fusheng Song, Xiaojun Zeng, Zhumei Wang, et Yueming Li .** "A review:(Bi, Na) TiO₃ (BNT)-based energy storage ceramics." article scientifique. Université de Changchun-Chine. Journal of Materiomics 10.1 (2024). 86-123.
- [33] **Gbajabiamila, Afeez.** "Enhanced solar-assisted degradation of Sunset Yellow dye using plant-mediated Ag-TiO₂/Na-BNT nanocomposite: Synthesis, characterization, and performance optimization." Article scientifique. Université Federal Otuoke Bayelsa-Nigeria .Journal of Hazardous Materials Advances 18 (2025). 100682.
- [34] **Zidani, Jacem, Khaoula Hassine, Moneim Zannen et Andreas Zeinert** "Synthesis, Structural, Optical, and Electrical Characterization of Biochitosan

- /Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Composite Thin-Film Materials."article scientifique. Université de Picardie Jules Verne-France. Micromachines 14.10 (2023). 1841.
- [35] Manotham, Supalak.** "Role of ZnO nanoparticle doping on depolarization temperature, piezoelectric and energy harvesting properties of lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃ ceramics."article scientifique. Université Chiang Mai . Materials Research Bulletin 128 (2020). 110859.
- [36] Liu Yuan, Yun Ji et Ya Yang.** "Growth, properties and applications of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ferroelectric nanomaterials."article scientifique. Université Guangxi Nanomaterials 11.7 (2021). 1724.

CHAPITRE II

ETUDE

EXPREMENTALE

II.1.Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques de mesure mises en œuvre pour caractériser la poudre céramique sélectionnée, selon la méthode des sels fondus.

Nous aborderons tout d'abord le choix de la composition ainsi que la pureté de la poudre, à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Nous présenterons ensuite le principe de la spectroscopie à transformée de Fourier, utilisée pour la caractérisation structurale des semi-conducteurs. Enfin, nous traiterons de la problématique de la contamination de l'eau, du choix des colorants à étudier, ainsi que des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les essais d'adsorption et de photocatalyse.

II.2. Choix de la composition (BNT dopé/ZnO biosourcé)

Les matériaux à base de titanate de bismuth-sodium dopé (BNT) sont reconnus pour leurs propriétés piézoélectriques, tandis que l'oxyde de zinc (ZnO_{Nps}) suscite un intérêt croissant en photocatalyse en raison de ses propriétés semi-conductrices et de sa capacité à générer des paires électron-trou sous irradiation lumineuse. La combinaison de ces deux précurseurs dans un composite pourrait ainsi offrir des propriétés synergétiques, ouvrant des perspectives prometteuses dans divers domaines.

Dans cette étude, nous avons préparés un nouveau composite à partir de deux précurseurs de haute pureté, vérifiée par l'équipe du **Pr Bounab** :

- ✓ **Un BNT dopé** au magnésium de formule $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,92}\text{Mg}_{0,08}[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{0,9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,1}]\text{O}_3$ a été synthétisé par la méthode des sels fondus, présentant une structure cubique (groupe d'espace Pm-3m, ICDD N°01-089-3109) avec une teneur en phase pyrochlore inférieure à 6%.
- ✓ **Un ZnO biosourcé** a été obtenu par réduction des sels de zinc utilisant des extraits aqueux de *Moringa oleifera*, présentant une phase wurtzite pure (ICDD N°01-089-0510) sans impuretés détectables comme confirmé par analyse DRX (**Figure II.1**).

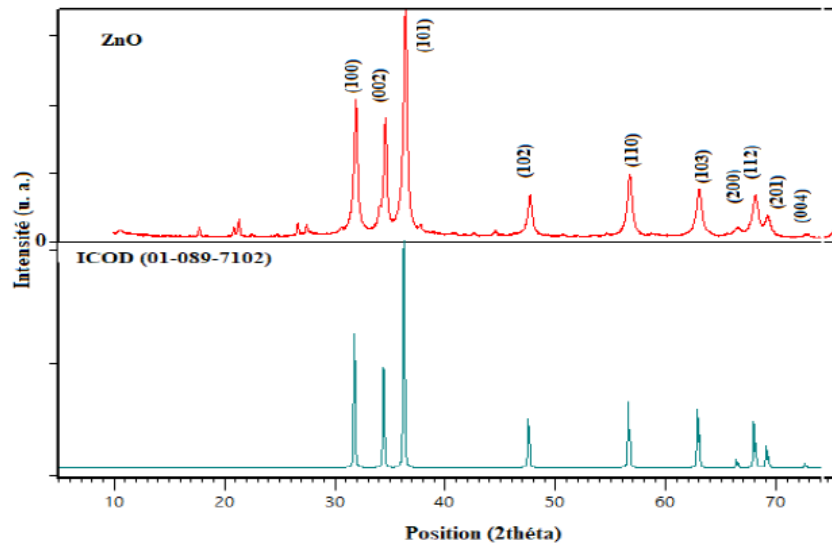


Figure II.1: Diffractogramme RX de l'échantillon ZnO_{Nps} pure. [1]

- ✓ L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du composite **BNT/ ZnO_{Nps} (50%-50%)** sur la dégradation photocatalytique de polluants organiques sous irradiation solaire (voir figure II.2). Contrairement aux études antérieures axées sur les propriétés ferroélectriques du BNT, cette recherche explore son couplage avec le ZnO_{Nps} pour renforcer l'activité photocatalytique.
- ✓ **On note** qu'aucun traitement thermique n'a été appliqué afin d'éviter toute réaction indésirable entre les phases.



Figure II.2 : Préparation de composite.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode réalisée principalement par irradiation de rayons X au laboratoire, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux

cristallins (roches, cristaux, verre, vitrocéramique, argiles), permet non seulement l'identification de phases cristallines, mais aussi une caractérisation fine de la structure cristallographique moyenne grâce à l'affinement Rietveld [2].



Figure II.3 : Diffractomètre sur poudre.

II.3.1.1. Principe (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur l'interaction du rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ avec un matériau cristallin. Cette interaction obéit à la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Où

d: est la distance inter réticulaire,

n : est l'ordre de diffraction

θ : est l'angle de Bragg (2θ est l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté) [3].

II.3.2. La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [4].

II.3.2.1. Analyse des spectres FTIR

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001 g de l'échantillon à étudier avec un excès 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 effectuées par le rayonnement infrarouge [5].



Figure II.4: Présentation du broyage et le pastille.

II.3.2.2. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [6].



Figure II.5 : Présentation de l'appareil infrarouge.

II.3.3. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans Les laboratoires Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [7].

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 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 - 10 nm.

II.3.3.1. Principe

Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou un système diffractant (réseau). le faisceau est doublé. Un faisceau traverse la cuve et l'autre sert de référence (passe à travers une cuve de solvant).un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission $T=I/I_0$ puis traite l'information de façon à donner l'absorption. Le spectre est ensuite affiché et traité par un ordinateur qui détermine les différentes longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les absorptions correspondantes [8].

II.3.3.2. Loi de Beer Lambert

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ et de la longueur du trajet optique.

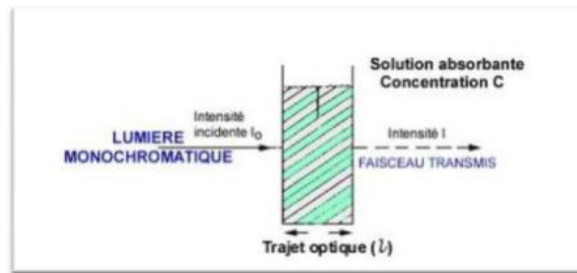


Figure II.6 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.

L'absorbance est définie comme suit:

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

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0) \text{ Avec :}$$

I₀ : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière) [9].

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

II.3.3.3. Calcul de l'énergie de gap (E_g)

L'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie requise pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Une détermination précise de cette énergie est essentielle pour prédire les propriétés photophysiques et photochimiques des semi-conducteurs. Ce paramètre est notamment central dans l'évaluation des performances photocatalytiques. En 1966, Tauc a proposé une méthode permettant d'estimer l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs amorphes à partir de leurs spectres d'absorption optique [10].

Sa proposition a été développée par Davis et Mott [11-12]. La méthode Tauc est basée sur l'hypothèse que le coefficient d'absorption dépendant de l'énergie α peut être exprimé par l'équation (4) suivante :

$$(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad \text{Où}$$

- h est la constante de Planck.
- ν est la fréquence du photon.
- E_g est l'énergie de la bande interdite et B est une constante.

Le facteur γ dépend de la nature de la transition électronique et est égal à 2 ou 1/2 pour les bandes interdites de transition directe et indirecte, respectivement [13].

II.4. Les colorants

II.4.1. Définition

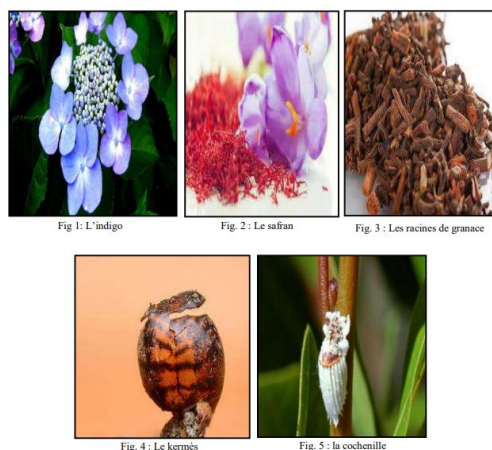
Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. Le traitement qui conduit à ce résultat est appelé suivant le cas : teinture, impression, peinture, enduction, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple adhésion dans le substrat. Un colorant possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation [14].

II.4.2. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.4.2.1. Les colorants naturels

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [15].



FigureII.7 : Les sources naturelles des colorants végétaux et animaux.

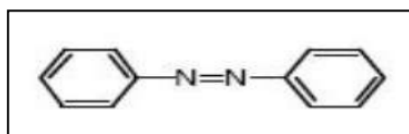
- Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse.
- Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran.

II.4.2.2 Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.)

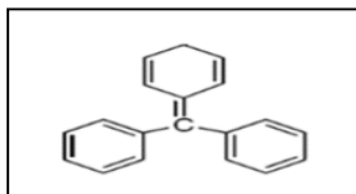
II.4.2.2.1. Classification chimique

- **Les colorants azoïques :** Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un Groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques [16].



FigureII.8 : Structure de colorant azoïque.

- **Les colorants triphénylméthanés** : les colorants TPM (triphénylméthanés) dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure à trois cycles phényle autour d'un carbone central.



FigII.9 : Structure de colorant triphénylméthane.

- **Les colorants anthraquinoniques** : Sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

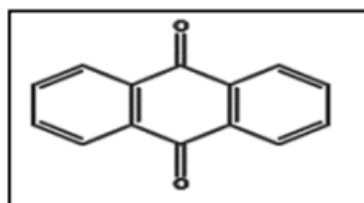


Figure II.10 : Structure de colorant anthraquinonique.

- **Les colorants indigoïdes** : Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques ainsi que dans les diagnostics médicaux.

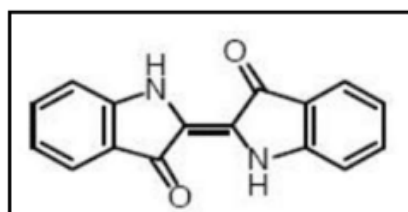


Figure II.11 : Structure de colorant indigoïde.

- **Les colorants xanthènes** : Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [16].

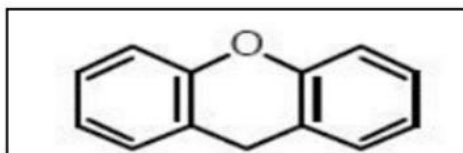


Figure II.12 : Structure de colorant xanthène.

- **Les colorants nitrés et nitrosés :** Les colorants sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

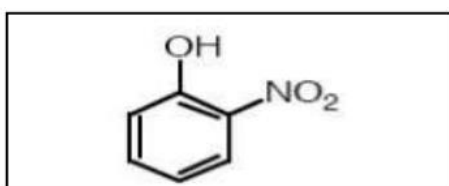


Figure II.13 : Structure de colorant nitré et nitrosé.

- **Les phthalocyanines :** Les phthalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [17]

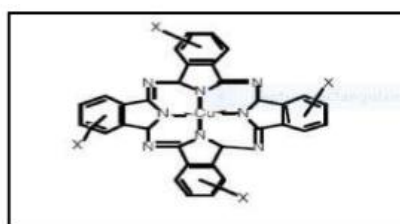


Figure II.14 : Structure de colorant Phtalocyanine.

II.4.3. Utilisations des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).

- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) [18].

II.4.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

II.4.4.1. L'environnement

- **Eutrophisation :** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [19].

II.4.4.2. La santé

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Génotoxiques.
- Contenir des substances cancérogènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [20].

II.5. Choix des colorants

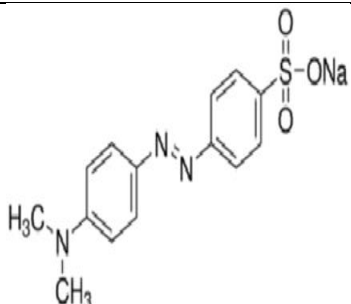
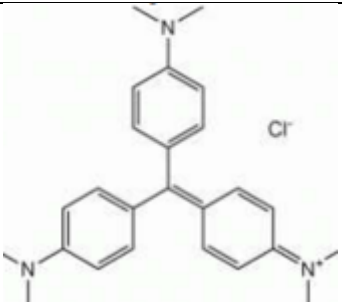
II.5.1. Méthyle Orange

Appelée aussi l'Hélianthine, orangé III, l'orangé de méthyle est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. [16].

II.5.2. violet de gentiane

La violet de gentiane est un colorant à base de triphénylméthane fabriqué à partir d'hexaméthylrosaniline et disponible en solution aqueuse sans ordonnance [22].

Tableau II.1: caractéristiques physicochimiques de méthyle orange et violet de gentiane.

Dénomination	Orange de Méthyle	Violet de Gentiane
symbole	MeO	VG
Masse molaire (g/mol)	327,33	409,99
pKa	3,4	0.8-1.0
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Structure chimique		

II.6. Conclusion

Ce travail a permis d'élaborer et de caractériser un composite BNT dopé/ZnO en vue d'évaluer ses performances photocatalytiques dans la dégradation de colorants organiques présents dans les eaux usées. Grâce aux techniques de caractérisation telles que la DRX, la FTIR et la spectroscopie UV-Visible, la pureté et les propriétés optiques du matériau ont été confirmées. Les essais de photocatalyse, menés sous irradiation solaire, ont démontré une activité prometteuse du composite dans l'élimination du méthyle orange et de gentiane de violet, soulignant ainsi son potentiel comme matériau écologique pour le traitement des eaux polluées.

References:

- [1] **Ikram Fatouche.** "Étude de l'élimination de colorant (bleu de méthylène) par un matériau céramique." mémoire de Master .université Mohamed Khider - Biskra. (2023).
- [2] **Rietveld Hugo Maurits.** " A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." Article scientifique . University of Western-Australia .Applied Crystallography 2.2 (1969).65-71.
- [3] **Halimi Rachid et Dominique Mangelinck.** "Étude de l'interaction entre un métal de transition et silicium." thèse de doctorat. Université Aix-Marseille-France.(2009).
- [4] **Rauf Meetani, Muhammad Abdul et Hisaindee Shaikh.**"An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals." Article scientifique . Université United Arab - Emirates . Desalination 276.1-3 (2011).13-27.
- [5] **Konta Ryoko, Ishii Tatsuya, Kato Hideki et Kudo Akihiko** "Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation." Article scientifique.University of Science Tokyo-Japon .The Journal of Physical Chemistry B 108.26 (2004). 8992-8995.
- [6] **Helali Sihem.** "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). " thèse de Doctorat . Université Claude Bernard-Lyon I. (2012).
- [7] **El-Zawahry Manal Mohamed, Abdelghaffar Fatma, Abdelghaffar Rehab Ahmed Hassabo et Ahmed .**"Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Eichhornia crassipes/chitosan composite."article scientifique . Université National Research Centre Giza - Égypte.Carbohydrate Polymers 136 (2016). 507-515.
- [8] **Li Min , Huang Hongwei , Yu Shixin ,Tian Na et Zhang Yihe.** "Facet, junction and electric field engineering of bismuth-based materials for photocatalysis." ChemCatChem 10.20 (2018).4477-4496.
- [9] **Hana Chacha.** "Influence de le zinc dopage de BIT sur les propriétés photocatalytiques.". mémoire de Master. université Mohamed khider -Biskra . (2022).

- [10] **Tauc Jean , Grigorovici Radu et Vancu Anina**".Optical properties and electronic structure of amorphous germanium."article scientifique. Académie tchécoslovaque des sciences. physica status solidi (b) 15.2 (1966).627-637.
- [11] **Davis Edward Arthur et Mott Nevill Francis** ".Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors." article scientifique. Université de Cambridge-Royaume-Uni .Philosophical magazine 22.179 (1970).0903-0922.
- [12] **Mott Nevill Francis et Edward,Arthur Davis**. "Electronic processes in non-crystalline materials.Oxford (1971).
- [13] **Pankove Jacques Israel**. " Optical processes in semiconductors. Courier Corporation. " Livre scientifique (1975).
- [14] **Hirri Aziz**. "application de la spectroscopie ft-ir couplée aux outils chimimétriques pour le contrôle qualité des huiles d'olives vierges marocaines. Université sultan Moulay Slimane." mémoire de master. Université Sultan Moulay Slimane-Maroc. (2016).
- [15] **Sehailia Khaoula et Talbi Fatma**. " Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. " Mémoire de master .Université Kasdi Merbah-Ouragla . (2019).
- [16] **Capon, Mady, Véronique Courilleau-Haverlant, et Cécile Valette**. " Chimie des couleurs et des odeurs". Livre scientifique.Cultures et techniques, 1993.
- [17] **Guillard, Chantal, et al**. "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 158.1 (2003). 27-36.
- [18] **Kottke-Marchant, Kandice Davis et Bruce Harold**. "Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology, " Livre scientifique (2012).
- [19] **Guillard, Chantal**. "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂." Article scientifique. Université Claude Bernard-Lyon 1.Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 158.1 (2003).27-36.

- [20] **Wilson, Thomas** . "On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin."article scientifique.Université de Cambridge-Royaume-Uni.The Journal of experimental medicine 9.6 (1907). 645.
- [22] **Sharma, Manisha, Jasminder Singh, and Soumen Basu**. "Efficient metal ion adsorption and photodegradation of Rhodamine-B by hierarchical porous Fe-Ni SiO₂ monolith." Article scientifique .Université Punjab-Inde.Microchemical Journal 145 (2019).708-717.

CHAPITRE III
CARACTERISATION ET
ETUDE
PHOTOCATALYTIQUE DU
COMPOSITE BNT/ZnO
DOPE

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter la caractérisation structurale et fonctionnelle du composite BNT dopé /ZnO_{Nps}, ainsi que l'évaluation de ses performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation de colorants organiques modèles. Le choix de ce composite repose sur les propriétés photocatalytiques reconnues du ZnO_{Nps}, alliées aux avantages structuraux et de surface offerts par l'introduction d'un matériau pérovskite BNT (dopé).

Dans une première partie, le matériau préparé est caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) pour évaluer sa structure cristalline, puis par spectroscopie infrarouge (FTIR) afin d'identifier les groupes fonctionnels présents. Ensuite, l'activité photocatalytique est étudiée à travers la dégradation de deux colorants industriels, L'orange de méthyl (MO) et le violet de gentiane (GV), seuls ou en mélange, sous irradiation solaire. Cette évaluation inclut une vérification de la loi de Beer-Lambert et une modélisation cinétique des réactions de photodégradation à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood. L'ensemble de ces analyses vise à juger de l'efficacité du composite BNT dopé /ZnO_{Nps} et à mieux comprendre les phénomènes de compétition et d'interaction intervenant dans des systèmes multicomposants, représentatifs des effluents réels.

III.2. Caractérisation physico-chimique du composite BNT dopé / ZnO_{Nps}

- **III.2.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)**

Le diffractogramme RX du composite BNT dopé/ZnO_{Nps} (**la figure III.1**) révèle une coexistence de phases cristallines distinctes, confirmée par les références ICSD et ICOD. Les pics principaux correspondent à la phase cubique du BNT dopé (groupe d'espace **Pm-3m**, ICOD 01-089-3109), caractérisée par des signaux intenses aux angles 2θ typiques (ex. 22.76°, 46.45°), attestant d'une structure bien cristallisée avec une faible contribution de la phase pyrochlore (< 6%). La présence de ZnO_{Nps} sous forme « **wurtzite** » (ICOD 01-089-7102) est identifiée par ses pics distinctifs (ex. 34,55°, 36,37°), reflétant une pureté élevée sans impuretés détectables. Une phase minoritaire de **Bi₂Ti₂O₇** (5%) est également observée (ex. 29,58°), identique au précurseur de départ, comme en témoignent des pics secondaires (ICSD 98-009-9437).

CHAPITRE III : CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOCATALYTIQUE DU COMPOSITE BNT DOPE /ZnO

L'absence de traitement thermique a permis de préserver l'intégrité des phases sans favoriser des transformations indésirables. Cette analyse valide la réussite de la formulation cible (44,6% BNT, 50,5% ZnO_{Nps}) et souligne l'équilibre entre les propriétés ferroélectriques du BNT et les performances photocatalytiques du ZnO_{Nps}, essentiel pour les applications visées.

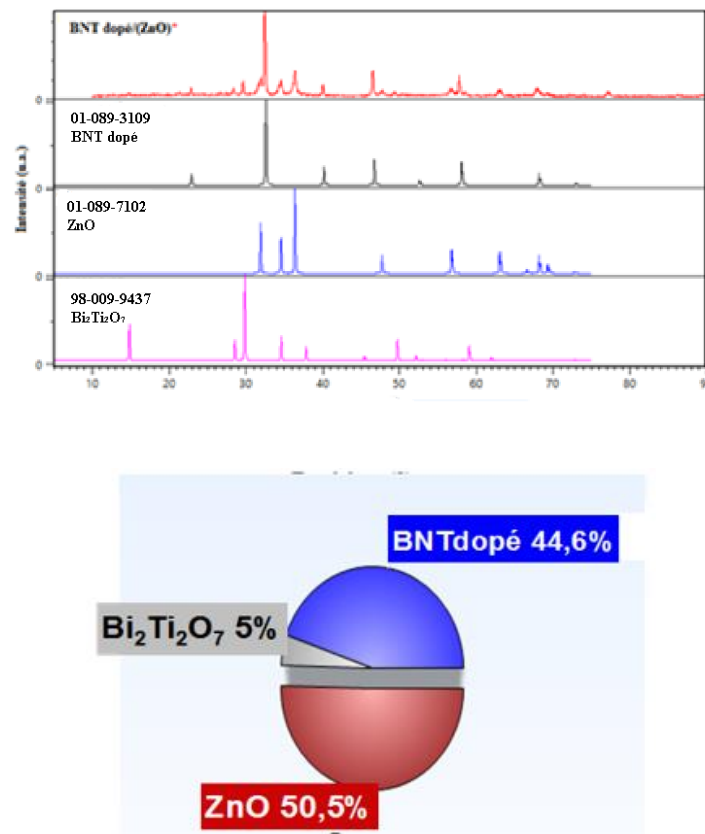


Figure III.1 : Le diffractogramme RX du composite **BNT dopé/ZnO_{Nps}**.

L'analyse des tailles de cristallites révèle des différences significatives entre les phases **BNT dopé** et **ZnO_{Nps}** (voir tableau III.1). La phase **BNT**, associée au plan (110), présente une taille cristalline élevée (**56,4 nm**), indiquant une forte cristallinité et une structure bien développée.

En revanche, le **ZnO_{Nps}** montre de cristallites plus petites, avec **24,1 nm** pour le plan (002) et **35,2 nm** pour le plan (101), suggérant une nano-structuration prononcée. Cette réduction de taille dans le ZnO_{Nps} est avantageuse pour les applications photocatalytiques, car elle augmente la surface active et favorise la génération de porteurs

CHAPITRE III : CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOCATALYTIQUE DU COMPOSITE BNT DOPE /ZnO

de charge sous irradiation. La différence de taille entre les deux phases pourrait également influencer les propriétés synergiques du composite, où la polarisation du BNT dopé pourrait améliorer la séparation des charges dans le ZnO_{Nps} nanostructuré.

Tableau III.1 : Paramètres DRX des plans (hkl) du composite BNT dopé /ZnO_{Nps} : position, espacement interréticulaire, intensité, FWHM et taille des cristallites.

(hkl) composition	Pos. [°2Th.]	d _{hkl} [Å]	Intensité[cts]	FWHM [°2Th.]	Taille de cristallite [nm]
(110) BNT	32,3933	2,76386	868,8	0,1771	56,40927
(002) ZnO Nps	34,5528	2,59591	135,5	0,3936	24,14215
(101) ZnO Nps	36,3714	2,47018	242,85	0,2755	35,15615

• III.2.2. Analyse fonctionnelle par spectroscopie infrarouge (FTIR)

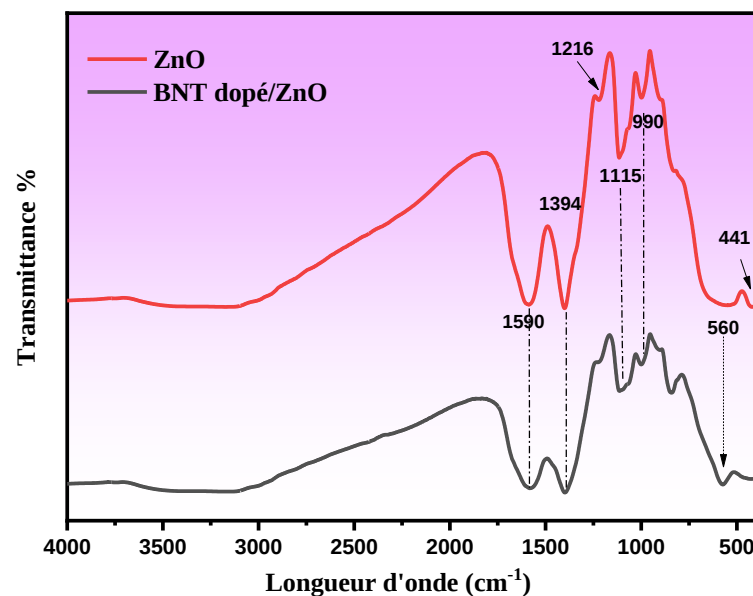


Figure III.2 : Spectres FTIR du ZnO_{Nps} pur et du composite BNT dopé/ZnO_{Nps}.

L'analyse FTIR des nanoparticules de ZnO_{Nps} synthétisées par voie verte et du composite BNT dopé/ZnO_{Nps} (**Figure III.2**) a permis de confirmer la présence des liaisons caractéristiques de l'oxyde de zinc, ainsi que d'identifier certaines altérations structurales dues au dopage. Les bandes situées autour de 1115 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques du groupe Zn–O–Zn, spécifiques au réseau hexagonal du ZnO_{Nps} [1]. La bande à 990 cm⁻¹ est quant à elle associée à des vibrations Zn–O–H ou à des déformations provenant d'impuretés interfaciales, souvent issues des agents réducteurs végétaux utilisés lors de la synthèse verte [2]. La forte bande à 560 cm⁻¹ correspond à la vibration fondamentale de la liaison Zn–O dans la structure wurtzite, signature nette d'une bonne cristallinité [3]. La bande observée à 441 cm⁻¹ est liée au mode vibrationnel transversal des ions O²⁻ dans le réseau, et sa diminution d'intensité dans le composite indique une perturbation cristalline induite par l'incorporation du BNT [4].

En revanche, les bandes situées à 1590, 1394 et 1216 cm⁻¹ ne reflètent pas la structure intrinsèque des matériaux. Elles sont probablement dues à une contamination organique provenant de l'étuve de traitement thermique, ou à des résidus non éliminés lors de la synthèse verte [5].

III.3. Étude des propriétés photocatalytiques

• III.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La caractérisation des propriétés optiques des matériaux BNT dopé /ZnO_{Nps} et ZnO_{Nps} a été réalisée à l'aide d'un spectromètre UV-visible (Perkin Elmer Lambda 35 UV) dans la gamme spectrale de 200 à 600 nm (**la Figure III.3a**). Les données d'absorption ont permis de calculer l'énergie de la bande interdite (E_g) en utilisant la méthode de Tauc, spécifiquement pour une transition directe, comme décrit dans la littérature [6-7]. on trace la courbe de **la Figure III.3b**.

$$(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Où

- **h** est la constante de Planck,
- **ν** est la fréquence du photon,
- **E_g** est l'énergie de la bande interdite et B est une constante.

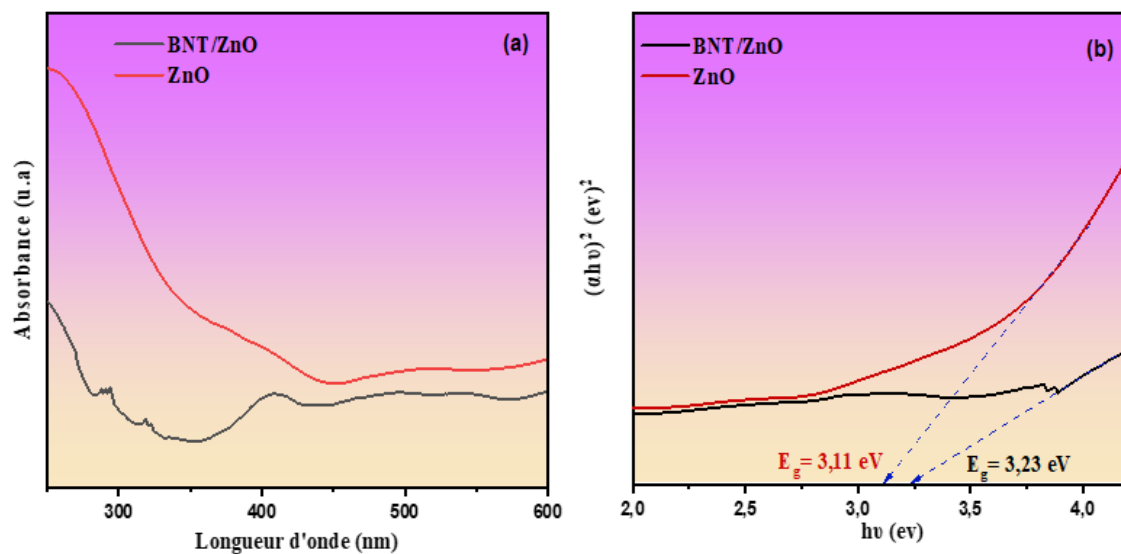


Figure III.3: (a) Spectre d'absorption, (b) la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) du ZnO_{Nps} et BNT dopé / ZnO_{Nps} .

Les résultats révèlent une augmentation modérée de E_g pour le composite BNT/ ZnO_{Nps} (**3,23 eV**) comparé au ZnO_{Nps} pur (**3,11 eV**). Cette variation, bien que faible, indique une modification de la structure électronique induite par l'introduction du BNT, probablement due à des contraintes interfaciales entre les phases ZnO_{Nps} (wurtzite) et BNT (cubique), générant des distortions du réseau cristallin.

Bien que cette légère augmentation de E_g puisse réduire l'absorption dans le visible, les deux matériaux conservent des propriétés de semi-conducteurs adaptées à la photocatalyse sous lumière solaire ($\text{gap} < 3,5 \text{ eV}$). Le ZnO_{Nps} pur, avec son gap de **3,11 eV**, présente une absorption optimisée pour les rayonnements UV proches, tandis que le composite **BNT dopé / ZnO_{Nps}** pourrait bénéficier d'une meilleure séparation des charges photo-induites grâce aux propriétés ferroélectriques du BNT dopé.

• III.3.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbes d'étalonnage)

La préparation des solutions mères de méthyl orange (0,5 g/L) et de violet de gentiane (1 g/L), suivie de la mesure de leur absorbance aux longueurs d'onde caractéristiques (465 nm pour OM et 583 nm pour GV), a permis d'établir des courbes d'étalonnage présentant une excellente linéarité.

Les coefficients de détermination élevés ($R^2 = 0,9898$ pour OM et $R^2 = 0,9633$ pour GV) confirment le respect de la loi de Beer-Lambert dans nos conditions expérimentales. La légère différence entre ces deux valeurs reflète probablement les propriétés chimiques distinctes des colorants, le violet de gentiane, de structure moléculaire plus complexe, montrant une déviation légèrement plus importante par rapport à l'idéal linéaire. Ces résultats démontrent néanmoins la fiabilité de notre méthode de quantification, essentielle pour l'étude photocatalytique ultérieure, tout en soulignant l'importance d'adapter précisément les conditions analytiques à chaque type de molécule colorée. La qualité globale des ajustements valide notre approche expérimentale et permet d'envisager des mesures précises de dégradation.

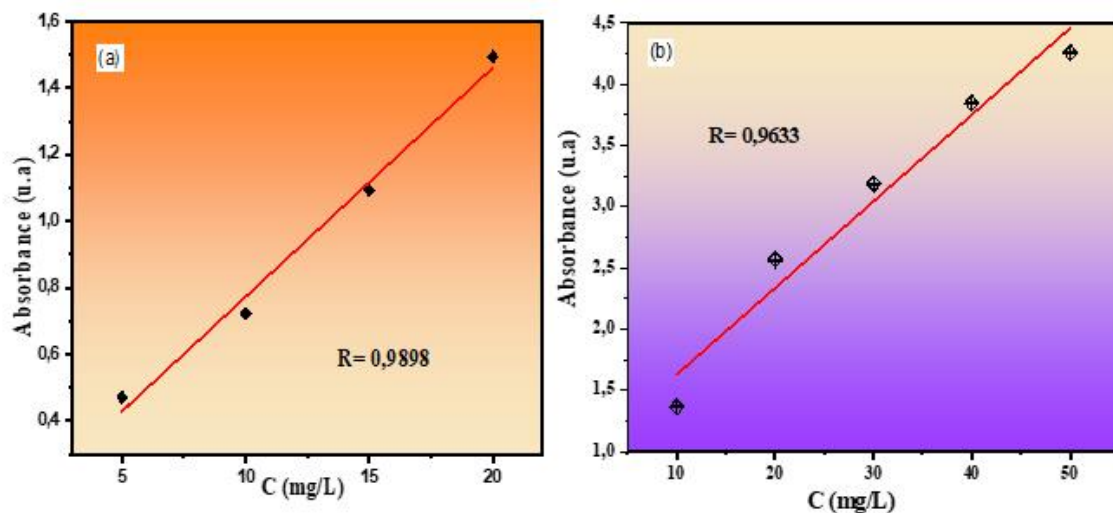


Figure III.4 : (a) Courbe d'étalonnage du OM ($\lambda_{\max} = 465$ nm) (b) Courbe d'étalonnage du GV ($\lambda_{\max} = 583$ nm).

III.4. Photodégradation des colorants sous irradiation solaire

• III.4.1. Protocole expérimental

Des solutions aqueuses de méthyl orange (OM) à 10 mg/L et de violet de gentiane (GV) à 10 mg/L ont été traitées avec 100 mg de ZnO_{Nps} ou $\text{BNT/ZnO}_{\text{Nps}}$. Après 30 minutes d'agitation dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption, les mélanges ont été exposés au soleil pendant 180 minutes. Des prélèvements réguliers ont été centrifugés et analysés par spectrophotométrie UV-Vis aux $\lambda_{\max}$ appropriés (465 nm pour OM, 583 nm pour GV). On utilise une solution aqueuse de méthyl orange S1 (OM) et de

Violet de Gentiane S2 (GV) à une concentration de 10 mg/L. L'efficacité de dégradation (R%) est calculée par la formule :

$$R\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

C_t : Concentration résiduelle du colorant en solution (mg/L).

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

Les conditions d'irradiation naturelle (Biskra, mars) fournissent des données représentatives pour des applications réelles de dépollution.

III.4.2. Dégradation individuelle du méthyl orange (MO) et du violet de gentiane (GV) par ZnO_{Nps} et BNT dopé /ZnO_{Nps}

Les essais de photocatalyse sous irradiation solaire ont révélé des comportements distincts entre les deux colorants étudiés (**Figure III.5 et 6**). Pour le violet de gentiane (GV), les résultats montrent une excellente dégradation atteignant 91% avec ZnO_{Nps} seul et 90,5% avec BNT dopé / ZnO_{Nps} après 180 minutes d'irradiation. Cette performance élevée s'explique par la structure moléculaire complexe du GV, riche en cycles aromatiques, qui le rend particulièrement sensible aux attaques des radicaux hydroxyles ($\bullet$ OH) générés à la surface des catalyseurs. En revanche, le méthyl orange (MO) présente une dégradation beaucoup plus limitée, avec seulement 27% pour ZnO et 22% pour BNT/ZnO_{Nps}, ce qui pourrait être attribué à sa structure moléculaire plus simple et stable.

L'analyse comparative entre les deux catalyseurs indique que l'ajout de BNT n'apporte pas d'amélioration significative de l'efficacité photocatalytique, que ce soit pour le GV ou le MO. Ce résultat suggère que les propriétés ferroélectriques du BNT, bien que potentiellement bénéfiques pour la séparation des charges, ne compensent pas suffisamment la réduction de surface active due au mélange avec le ZnO_{Nps}. La légère diminution observée pour le MO avec BNT dopé / ZnO_{Nps} (22% vs 27%) pourrait résulter d'une compétition accrue pour les sites actifs. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la nature chimique des polluants dans l'efficacité du traitement photocatalytique [8].

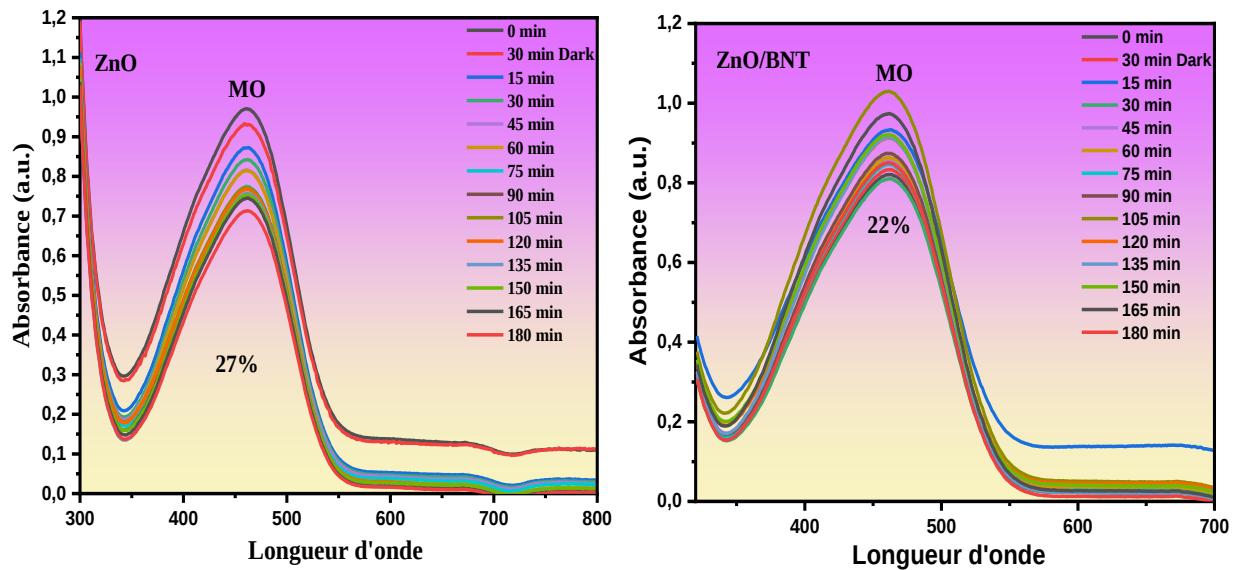


Fig.III.5 : Dégradation photocatalytique du méthyl orange S1 (OM) sous irradiation solaire en présence des catalyseur BNT dopé /ZnO_{Nps} et ZnO_{Nps}.

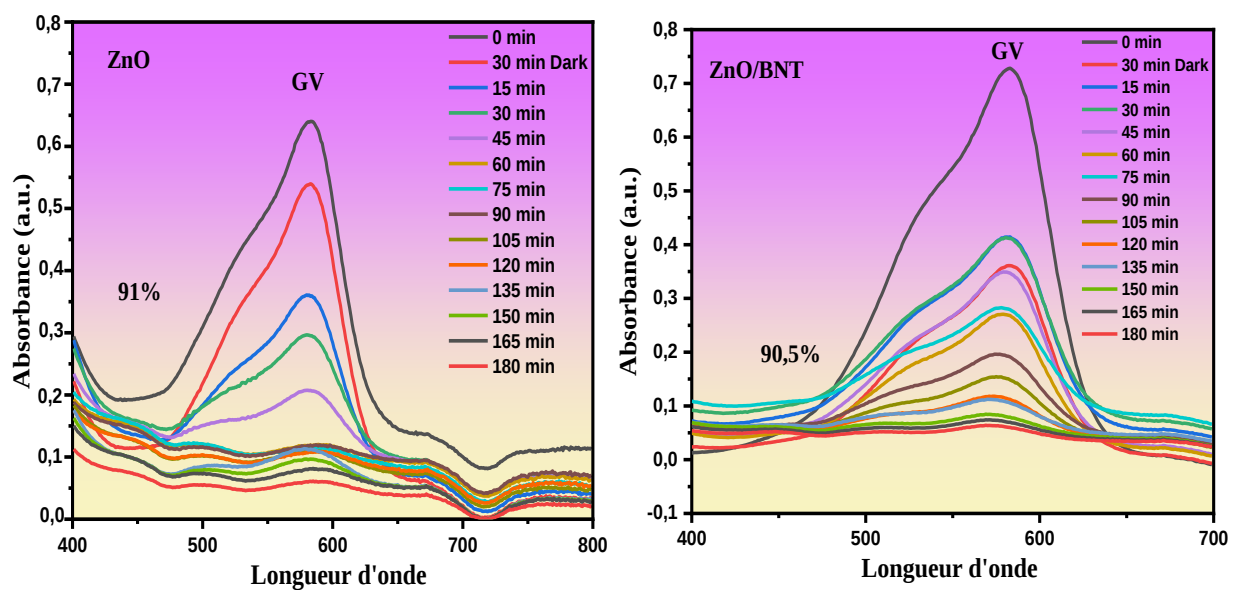


Fig.III.6 Dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane S2 (GV) sous irradiation solaire en présence des catalyseur BNT dopé /ZnO_{Nps} et ZnO_{Nps}.

III.4.3. Dégradation du mélange binaire MO/GV par ZnO_{Nps} et BNT dopé /ZnO_{Nps}

Contexte expérimental

Considérant que les effluents industriels contiennent typiquement des mélanges complexes de colorants, nous avons évalué l'efficacité photocatalytique des nanoparticules ZnO et BNT dopé /ZnO_{Nps} sur un système binaire composé de méthyl orange (OM) et de violet de gentiane (GV) en proportions équimolaires (solution S3). Cette approche permet de mieux simuler les conditions réelles de pollution aquatique comme nombreux articles dans ce domaine [8-9].

Protocole appliqué

- 200 mg de catalyseur (ZnO_{Nps} ou BNT dopé /ZnO_{Nps}) dispersés dans 200 mL de solution mixte (100 mL OM + 100 mL GV, 10 mg/L chacun) S3
- Conditions opératoires identiques au protocole précédent (30 min d'adsorption à l'obscurité suivi de 180 min d'irradiation solaire)
- Suivi analytique par spectrophotométrie UV-Vis aux $\lambda_{\max}$ respectifs des colorants

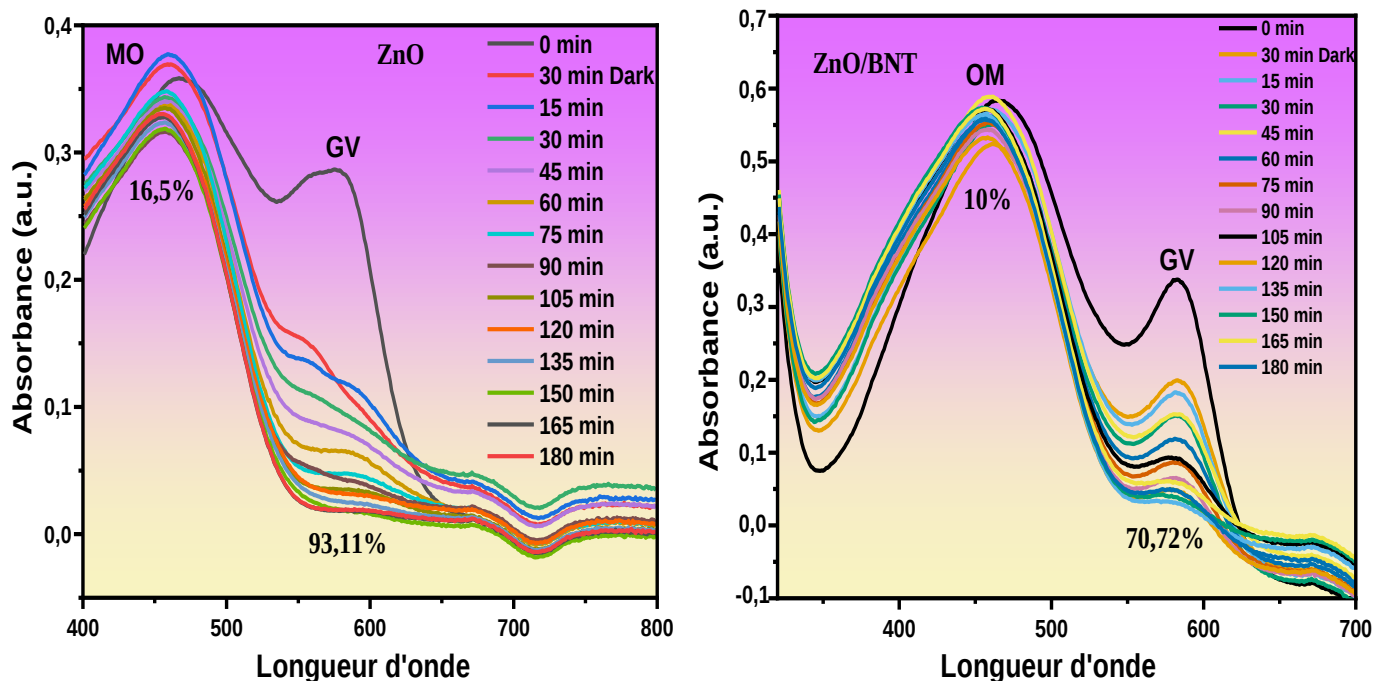


Figure III.7: évolution temporelle d'absorption de mélange (S3) sur le catalyseur.

Les essais de dégradation photocatalytique du mélange binaire MO/GV révèlent des comportements différentiels marqués entre les deux colorants (**Figure III.7**). Avec ZnO_{Nps} pur et BNT dopé / ZnO_{Nps}, on observe une dégradation très efficace du GV (93,11%) contrastant

avec une faible élimination du MO (16,5%). Cette tendance se maintient avec BNT dopé /ZnO_{Nps}, bien qu'avec une efficacité réduite (70,72% pour GV contre 10% pour MO).

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les colorants pris individuellement révèle :

- Une diminution significative de l'efficacité pour le GV en présence du OM (de 91 % à 70,72 %) ;
- Une quasi-inhibition de la dégradation du OM dans le mélange.

Ces observations suggèrent l'existence de phénomènes compétitifs en solution, potentiellement liés à des interactions moléculaires spécifiques, telles que la complexation ou une compétition pour les sites actifs du catalyseur et les espèces réactives générées (notamment les radicaux OH•).

D'un point de vue applicatif, ces résultats soulignent les limites des études sur colorants modèles pris isolément et mettent en lumière les complexités associées au traitement des effluents réels, où la présence simultanée de plusieurs polluants organiques peut altérer significativement l'efficacité photocatalytique.

III.5. Modélisation cinétique de la dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique du colorants est décrite comme étant celle des réactions d'ordre **Un** qui suit le modèle cinétique proposé par Langmuir-Hinshelwood à faible concentration selon l'équation 3 :

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app} C \quad (3)$$

- **V** : vitesse de dégradation photo catalytique (mg.L⁻¹.min⁻¹).
- **Kapp** : constant apparente de dégradation (min⁻¹).
- **C** : concentration en solution du colorant (mg.L⁻¹).
- **t** : Temps d'irradiation (min⁻¹).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : C = C₀ quand t= 0 min) aboutit à l'équation suivante :

CHAPITRE III : CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOCATALYTIQUE DU COMPOSITE BNT DOPE / ZnO

$$\ln(C_0/C_t) = K_{app} \times t \quad (4)$$

La **Figure III.8** illustre les courbes cinétiques d'évolution des concentrations et leur linéarisation pour les colorants méthyl orange (MO), violet de gentiane (GV) et leur mélange, en présence de ZnO et ZnO dopé /BNT. Ces résultats confirment que la dégradation suit bien une loi d'ordre pseudo-premier, avec des constantes K_{app} calculées pour chaque système.

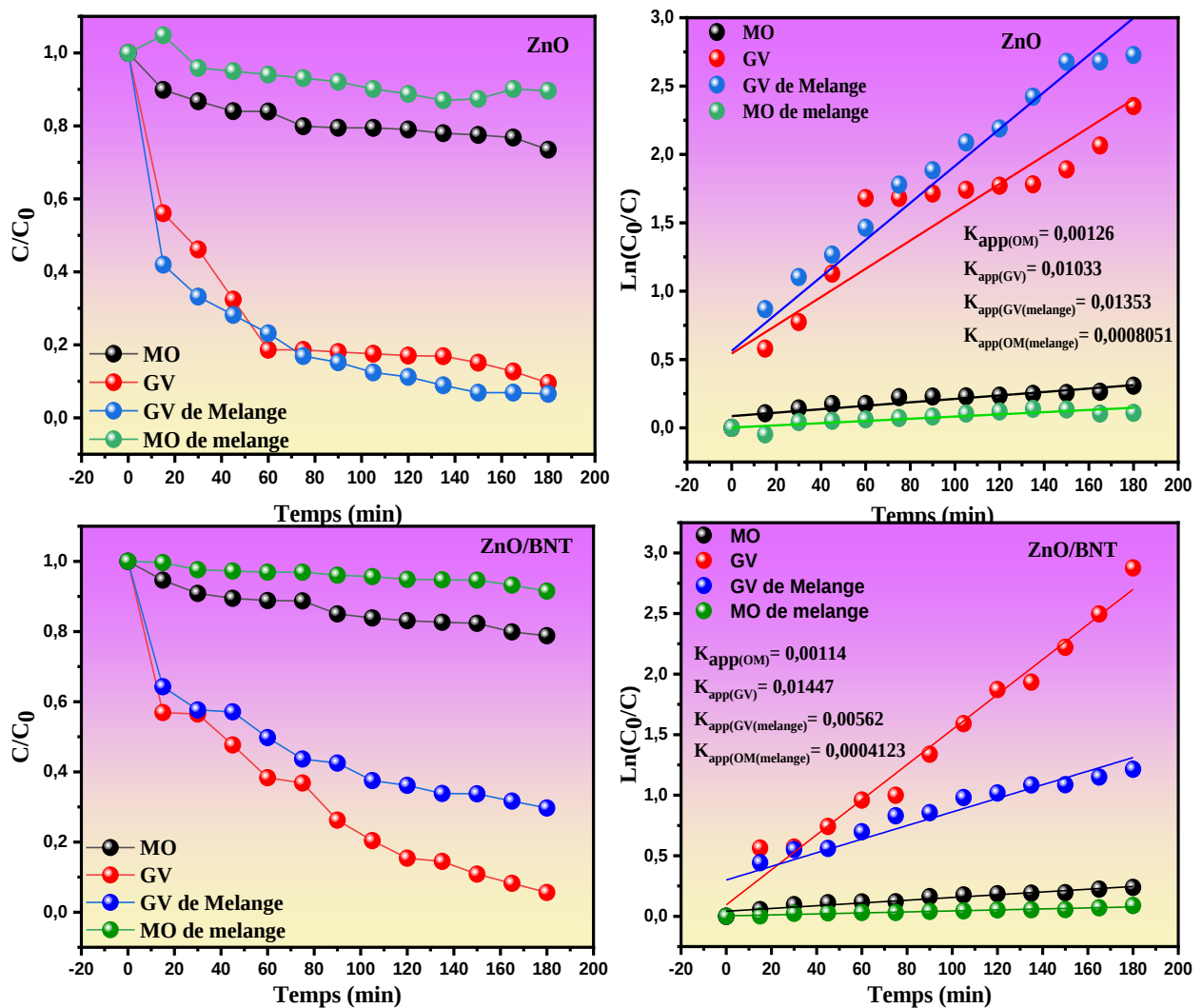


Figure III.8 : Courbes cinétiques de dégradation (gauche) et linéarisation selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood (droite) pour MO, GV et leur mélange, en présence des catalyseurs ZnO_{Nps} et BNT dopé / ZnO_{Nps}.

CHAPITRE III : CARACTERISATION ET ETUDE PHOTOCATALYTIQUE DU COMPOSITE BNT DOPE /ZnO

Pour faciliter la comparaison des performances catalytiques, les valeurs de K_{app} sont présentées sous forme d'histogrammes dans la **Figure III.9**. Il apparaît clairement que le GV est dégradé plus efficacement que le MO, que ce soit en solution seule ou en mélange. Avec le catalyseur ZnO_{Nps} , la constante atteint **$0,01033 \text{ min}^{-1}$** pour le GV contre **$0,00126 \text{ min}^{-1}$** pour le MO, tandis qu'avec BNT dopé / ZnO_{Nps} , ces valeurs sont respectivement **$0,01447 \text{ min}^{-1}$** et **$0,00114 \text{ min}^{-1}$** .

Cependant, la présence simultanée des deux colorants dans la solution induit une diminution significative des constantes de vitesse, notamment pour le MO (chute à **$8,05 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$** avec ZnO et **$4,12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$** avec BNT dopé /ZnO). Cette baisse témoigne de phénomènes de compétition moléculaire pour l'adsorption sur les sites actifs ou pour les espèces réactives, ce qui altère l'efficacité photocatalytique globale.

Ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte la nature multi-polluante des effluents réels, où les interactions entre molécules peuvent limiter fortement la réactivité attendue en conditions idéales.

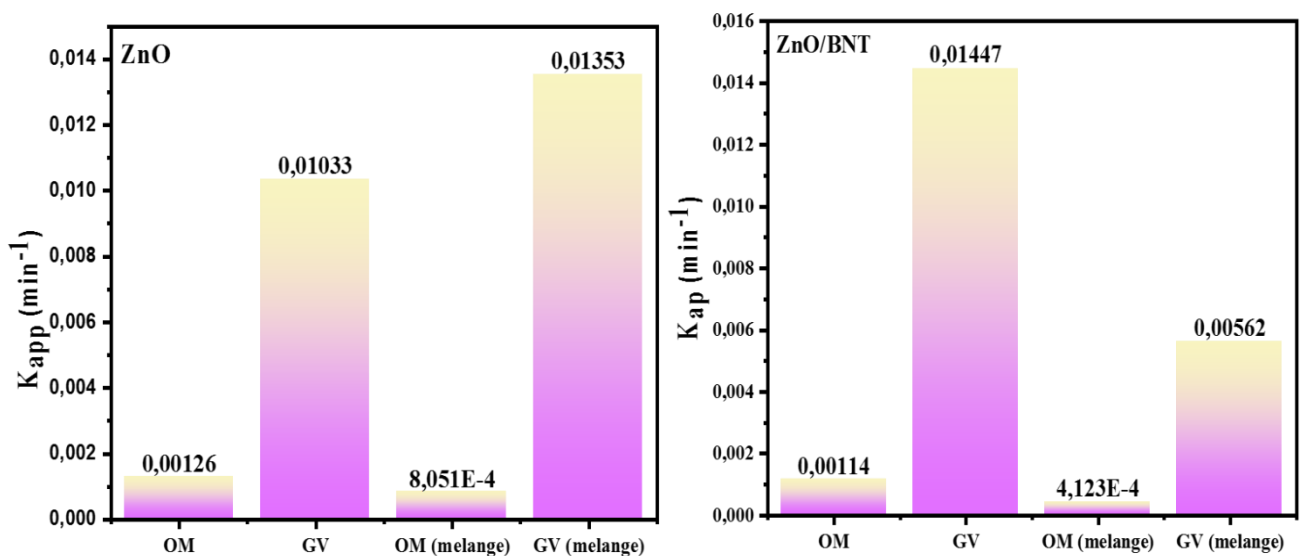


Figure III.9 : Histogrammes comparatifs des constantes apparentes de vitesse K_{app} pour les systèmes colorants (seuls ou en mélange) avec les photocatalyseurs ZnO_{Nps} et BNT dopé / ZnO_{Nps} .

III.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser le composite **BNT dopé/ZnO_{Nps}** et d'évaluer son efficacité photocatalytique dans la dégradation des colorants **méthyl orange (MO)** et **violet de gentiane (GV)**. Les analyses **DRX** et **FTIR** ont confirmé la structure cristalline du matériau et la présence des groupes fonctionnels clés, tandis que les études **UV-Visible** ont révélé un léger élargissement du gap énergétique (3,23 eV pour ZnO/BNT contre 3,11 eV pour ZnO pur), suggérant une meilleure séparation des charges. Les essais de photodégradation ont montré une efficacité élevée pour le **GV (91%)**, mais limitée pour le **MO (27%)**, en raison de sa stabilité moléculaire. En mélange binaire, la présence du **MO** a inhibé la dégradation du **GV (70,72%)**, mettant en évidence des interactions compétitives. La modélisation cinétique a confirmé un mécanisme d'ordre pseudo-premier, avec des constantes de dégradation plus élevées pour le **GV**. Ces résultats soulignent le potentiel du **BNT dopé /ZnO_{Nps}** pour le traitement des effluents colorés, tout en révélant les défis liés aux systèmes multicomposants.

Références

- [1] **Suresh Manickam, Manivannan Thirumalai et Kumar Muthusamy Sundrarajan** "FTIR and antibacterial studies on ZnO nanoparticles synthesized by green method using Aloe vera leaf extract." Article scientifique. Université Anna-Chennai Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.135 (2015). 186–190.
- [2] **Ashok Kharat, Prashant Mendhulkar et Sanjay Jadhav** "Green synthesis of ZnO nanoparticles and their structural and optical properties." Article scientifique. Université de Pune. Journal of Nanomedicine & Nanotechnology. 5. 2 (2014). 1000206.
- [3] **Ravinder, Kumbhar et Kale.** "FTIR analysis of doped ZnO nanocomposites synthesized by green chemistry route." Article scientifique. International Advanced Research Centre for Powder Metallurgy and New Materials - Inde .Materials Science in Semiconductor Processing .107. (2020). 104849.
- [4] **Suresh Manickam, Kumar Muthusamy Sundrarajan** . "FTIR and antibacterial studies on ZnO nanoparticles synthesized by green method using Aloe vera leaf extract." Article scientifique . université-Coimbatore Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 135. (2015). 186–190.
- [5] **Ikram Fatouche.** "Étude de l'élimination de colorant (bleu de méthylène) par un matériau céramique.".mémoire de master. université Mohamed Khider - Biskra. (2023).
- [6] **Tauc Radu Grigorovici et Anina Vancu.** "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." Article scientifique. Université de Bucarest – Roumanie.physica status solidi (b) 15.2 (1966) . 627-637.
- [7] **Pankove, Jacques I.** "Optical processes in semiconductors. " Livre scientifique. Courier Corporation, (1975).
- [8] **Saad Algarni Tahani** "Photocatalytic degradation of some dyes under solar light irradiation using ZnO nanoparticles synthesized from Rosmarinus officinalis extract." Article scientifique. Université Alexandria- Égypte.Green chemistry letters and reviews 15.2 (2022). 460-473.

- [8] **Benbrika Chaima.** "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B using Fe/Ba-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanostructures: mechanism and performance evaluation." article scientifique.université Mohamed khider-biskra. Journal of Physics and Chemistry of Solids 184 (2024). 111702.
- [9] **Smaili Lakhdar.** "Phases Aurivillius et dérivées: Effet de quelques cations des métaux alcalins, de transition et de terre rares sur la formation, la morphologie et les propriétés photocatalytiques de BIT. " Thèse de doctorat.Université mohamed khider- biskra . (2021).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La pollution des eaux par les colorants organiques, notamment issus de l'industrie textile, représente un défi environnemental majeur en raison de leur stabilité et toxicité. Dans cette étude, un nouveau composite BNT dopé /ZnONps a été préparé, puis caractérisé par DRX, FTIR et UV-Visible. Les analyses structurales ont confirmé la coexistence harmonieuse des phases cristallines ciblées (ZnO wurtzite, BNT cubique dopé, traces de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), sans formation de phases secondaires indésirables. Le spectre FTIR a révélé des liaisons Zn–O typiques et des modifications induites par le dopage, ainsi que la présence résiduelle de composés organiques issus de la synthèse.

D'un point de vue optique, l'élargissement modéré du gap énergétique (3,23 eV) reflète des interactions interfaciales affectant la structure électronique tout en préservant la sensibilité à la lumière solaire. Le composite a démontré une bonne efficacité photocatalytique vis-à-vis du violet de gentiane (91 %), mais une dégradation plus faible du méthyl orange (27 %), ce qui souligne l'influence de la complexité moléculaire des polluants sur la réactivité. En condition de mélange, une forte compétition entre les deux colorants a été observée, réduisant l'efficacité globale du processus.

Ces résultats mettent en évidence non seulement le potentiel du composite pour le traitement des eaux usées, mais également la nécessité de prendre en compte la complexité des effluents multi-polluants lors de la conception de procédés photocatalytiques efficaces et transférables à l'échelle réelle.

Résumé

Ce travail vise à étudier la dégradation photocatalytique des colorants **orange de méthyle (MO)** et **violet de gentiane (GV)** en présence d'un nouveau catalyseur **BNT/ZnO_{Nps}**, sous irradiation solaire naturelle. Les analyses **DRX** et **FTIR** confirment la coexistence des phases cristallines ciblées : **BNT dopé** (cubique), **ZnO** (wurtzite pur) et **Bi₂Ti₂O₇** (5 %). Les spectres FTIR révèlent des liaisons **Zn-O**, des modifications structurales liées au dopage, ainsi que des résidus organiques issus de la synthèse verte. L'analyse optique montre une augmentation du **gap énergétique** de **3,11 eV (ZnO_{Nps} pur)** à **3,23 eV (composite)**, traduisant l'effet des contraintes interfaciales. En photocatalyse, le composite dégrade efficacement le **GV (91 %)**, mais montre une efficacité réduite pour le **MO (27 %)**. En présence des deux colorants, une forte compétition réduit l'efficacité globale, soulignant l'importance des interactions moléculaires dans les milieux multi-polluants.

Abstract

This study investigates the photocatalytic degradation of **Methyl Orange (MO)** and **Gentian Violet (GV)** dyes using a novel **BNT/ZnO nanoparticles (BNT/ZnO_{Nps})** catalyst under natural sunlight. **XRD** and **FTIR** analyses confirm the coexistence of targeted crystal phases: **doped BNT** (cubic), **ZnO** (pure wurtzite), and **Bi₂Ti₂O₇** (5%). FTIR spectra show **Zn-O bonds**, doping-related changes, and organic residues from green synthesis. The **optical band gap** increases from **3.11 eV (pure ZnO_{Nps})** to **3.23 eV (composite)**, indicating interfacial effects. Photocatalytically, the composite efficiently degrades **GV (91%)**, but is less effective for **MO (27%)**. In dye mixtures, competition between molecules reduces overall efficiency, highlighting the impact of molecular interactions in complex wastewater.

المخلص

يهدف هذا العمل إلى دراسة التحلل الضوئي التحفيزي للصبغتين البرتقالي الميثيلي (MO) والبنفسجي الجنتياني (GV) في وجود محفز جديد BNT/ZnO_{Nps} تحت الإشعاع الشمسي الطبيعي. أكدت تحاليل حيود الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) وجود المراحل البلورية المستهدفة، وهي: BNT (بنية مكعبة)، وأكسيد الزنك ZnO (بنية الفورتزيت النقي)، و Bi₂Ti₂O₇ بنسبة 5%. كما كشفت أطياف FTIR عن وجود روابط Zn-O، وتعديلات بنيوية ناتجة عن التشويب، فضلاً عن بقايا عضوية متبقية من عملية التحضير الأخضر (الصديق للبيئة). أظهر التحليل البصري زيادة في فجوة الطاقة من 3.11 إلكترون فولت (في حالة ZnO_{Nps} النقي) إلى 3.23 إلكترون فولت (في المادة المركبة)، مما يعكس تأثير الإجهادات البينية. في اختبار التحلل الضوئي، أظهر المركب كفاءة عالية في تحلل الصبغة GV (بنسبة 91%)، بينما كانت فعاليته محدودة في تحلل الصبغة MO (بنسبة 27%). عند وجود الصبغتين معاً، لوحظ تنافس شديد أدى إلى انخفاض الكفاءة الإجمالية، مما يؤكد أهمية التفاعلات الجزيئية في البيئات متعددة الملوثات.