



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Lesoued Lina

Le : 02/06 /2025

Application de la photocatalyse pour la dégradation du colorant

Jury :

Dr	Nouioua Asma	MCA	Université de Biskra	Président
Dr	Rehali Hanane	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	Ghebghoub Fatima	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2024 - 2025





Remerciements

Avant tout, je remercie **Allah** Tout-Puissant de m'avoir accordé la force, le courage et la patience nécessaires à la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens à remercier mon encadrante, **Mme Rehali Hanane**, professeure à l'université Mohamed Khider-Biskra-, pour avoir accepté d'être ma directrice de cette thèse, et pour ses conseils et ses remarques afin d'accomplir ce travail à bon port.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mme Asma Nouioua**, professeure à l'Université Mohamed Khider-Biskra-, pour avoir accepté la présidence du jury, et pour l'évaluation de mon travail.

Je tiens également à remercier **Mme Ghebghoub Fatima**, professeure à l'Université Mohamed Khider-Biskra-, pour sa présence au sein du jury en tant qu'examinatrice, ainsi que pour ses remarques précieuses ayant contribué à l'amélioration de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à certains doctorants au département de chimie industrielle à l'université de Biskra, **Mlle Loubna Amraoui** pour ses conseils et ses encouragements, **Mme Majda Charif** pour son aide précieuse, et notamment à **Mlle Khadija Hamida**, pour l'aide constante et efficace qu'elle n'a cessé de me prodiguer, pour la contribution de la réalisation de ce travail.

Un grand merci à tous **les enseignants** du Département de chimie industrielle, sans oublier **les ingénieurs du laboratoire** pour leurs aides.

Enfin, je remercie, tous **mes amis** et **mes collègues**, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail avec amour pour à :

Mes très chers parents, mon père **"Laid"** et ma mère **"Fatiha"** les deux êtres les plus chères au monde, qui m'ont tout donné sans rien en retour et qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de cette période, qui a été parfois très difficile. Je suis sûre que sans leur présence, je ne serais pas parvenue à terminer cette thèse.

Mes très chers frères **"Salah"** et **"Fadi"**, et mon unique sœur **"Belkis"**, qui ont toujours été présents pour moi.

Toutes la familles **Lesoued**.

Tous **mes amies** et **mes proches** en qui j'ai toujours trouvé le soutien et le réconfort.

Toute **personne** ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Toute promotion **Master 2 Génie chimique 2025**.



المخلص :

يمثل تلوث المياه، وخاصة الناجم عن النفايات الناتجة عن صناعة النسيج، أحد التحديات البيئية الرئيسية. يمكن أن يتسبب هذا النوع من التلوث في إلحاق الضرر بالنظم البيئية المائية ويؤثر سلبيًا على صحة الكائنات الحية.

تم استكشاف التحفيز الضوئي غير المتجانس كنهج واعد في البحث عن حلول فعالة ومستدامة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ الصناعية. استخدم هذا العمل البحثي محفزًا مصنوعًا من مركب مصنوع من شجر الكينا، يتكون من مادتين: الفحم الحيوي وأكسيد النحاس، باستخدام ضوء الشمس كمصدر للضوء. تم تقييم فعالية هذه الطريقة باستخدام محلول ملون تم إعداده في المختبر يحتوي على صبغة محددة وهي الرودامين ب، وأظهرت النتائج فعالية كبيرة في إزالة اللون

وبناء على هذه النتائج، من الممكن التوصية بتطبيق عام لهذه المنهجية لمعالجة مياه الصرف الصحي الناتجة عن صناعة النسيج. وفي نهاية المطاف، ينبغي أن يشكل هذا النهج حلاً واعدًا وصديقًا للبيئة، ويعزز تنقية المياه الصناعية على نحو مستدام.

الكلمات المفتاحية :

التحفيز الضوئي غير المتجانس، المحفزات، المواد المركبة، الكاليتوس، الفحم الحيوي، أكسيد النحاس، صبغة الرودامين ب ومحلول الصبغة الاصطناعية.

Résumé

La pollution de l'eau, en particulier causée par les déchets de l'industrie textile, représente l'un des défis majeurs en matière environnementale. Ce genre de pollution peut causer des dommages aux écosystèmes aquatiques et d'influencer négativement la santé des organismes vivants.

La photocatalyse hétérogène a été explorée comme une approche prometteuse dans la quête de solutions efficaces et durables pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels. Ce travail de recherche a employé un catalyseur constitué d'un composite élaboré à partir d'eucalyptus, composé de deux substances : le biochar et l'oxyde de cuivre, en utilisant la lumière solaire comme source lumineuse. L'efficacité de cette méthode a été évaluée grâce à une solution colorée préparée en laboratoire contenant un colorant spécifique, la rhodamine B, et les résultats ont démontré une efficacité significative dans la décoloration.

En se fondant sur ces résultats, il est envisageable de préconiser une généralisation de l'application de cette méthodologie pour le traitement des eaux usées produites par les industries textiles. À terme, cette approche devrait constituer une solution prometteuse et respectueuse de l'environnement, favorisant une purification durable des eaux industrielles.

Mots clés :

Photocatalyse hétérogène, catalyseurs, matériaux composites, Eucalyptus, biochar, oxyde de cuivre, colorant rhodamine B et solution colorante synthétique.

Abstract :

Water pollution, particularly caused by textile industry waste, represents one of the major environmental challenges. This type of pollution can damage aquatic ecosystems and negatively impact the health of life.

Researchers have explored heterogeneous photocatalysis as a promising approach to treat industrial dye-contaminated water effectively and sustainably. This research employed a catalyst consisting of a composite made from eucalyptus, composed of two substances : biochar and copper oxide, using sunlight as a light source. The effectiveness of this method was evaluated using a laboratory-prepared colored solution containing a specific dye, rhodamine B, and the results demonstrated significant bleaching efficiency.

Based on these findings, it is possible to recommend the widespread application of this methodology for the treatment of wastewater produced by textile industries. Ultimately, this approach should represent a promising and environmentally friendly solution, promoting sustainable purification of industrial water.

Keywords :

heterogeneous photocatalysis, catalysts, composite materials, Eucalyptus, biochar, copper oxide, rhodamine B dye and synthetic dye solution.

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Liste des abréviations	V
Sommaire	
Introduction Générale	1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction	6
I.2. Les colorants	6
I.2.1. Généralité sur les colorants	6
I.2.2. Classification des colorants	7
I.2.2.1. Selon la structure chimique	7
I.2.2.2. Selon le domaine d'application	7
I.2.3. Colorants Xanthènes	8
I.2.3.1. Rhodamine B (RhB)	9
I.2.3.2. Effet du Rhodamine B (RhB) sur la santé	11
I.2.4. Impact des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement	11
I.2.4.1. Impacts dangereux sur la santé humaine	11
I.2.4.2. Impacts dangereux sur l'environnement	11
I.3. La photocatalyse hétérogène	12
I.3.1. Notions sur la photocatalyse	12
I.3.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène	13
I.3.3. Facteurs influençant de la photocatalyse hétérogène	15

I.3.3.1. Effet de la concentration en catalyseur	15
I.3.3.2. Concentration initiale en polluant	15
I.3.3.3. Effet de la température	16
I.3.3.4. Effet du pH	16
I.3.3.5. Oxygène	16
I.3.3.6. Effet du flux lumineux	16
I.3.3.7. Effet de la longueur d'onde	17
I.3.4. Cinétique des réactions photocatalytiques	17
I.3.5. Domaines d'application de la photo-catalyse	18
I.3.6. Les avantages de la photocatalyse	18
I.4. Les oxydes	18
I.4.1. Renseignements sur les oxydes et les nanomatériaux	18
I.4.2. Définition de l'élément de cuivre	19
I.4.3. Définition d'oxyde de cuivre	20
I.4.4. Propriétés de d'oxyde de cuivre	20
I.4.4.1. Propriétés physiques	20
I.4.4.2. Propriétés structurales	21
I.4.4.3. Propriétés électriques	22
I.4.4.4. Propriétés optiques	22
I.4.5. Applications d'oxyde de cuivre	22
I.4.5.1. Photocatalyse	22
I.4.5.2. Énergie solaire	22
I.4.5.3. Batteries au lithium	22
I.4.5.4. Capteurs	23
I.4.5.5. Applications médicales de l'oxyde de cuivre (CuO)	23
I.4.5.6. Autres applications	23
I.4.6. Les Méthodes de synthèse des nanoparticules de CuO	23

I.4.6.1. Procédés par voix physique	23
I.4.6.2. Procédés par voie chimique	24
I.4.6.3. La synthèse verte (biosynthèse)	24
I.5. Le biochar	24
I.5.1. Définition de le biochar	24
I.5.2. Pyrolyse (ou Carbonisation)	25
I.5.3. Sources de biochar	25
I.5.4. Préparation du biochar	26
I.5.5. Application du biochar	26
I.5.6. Utilisations de biochar	27
I.6. Les composites à base de biochar	28
I.7. Conclusion	28

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction	31
II.2. Produits chimiques utilisés	31
II.3. Matière végétale	32
II.3.1. Présentation de la plante (Eucalyptus)	32
II.3.2. Utilisations de la plante étudiée	33
II.4. Synthèse verte d'oxyde de cuivre(CuO)	33
II.4.1. Préparation de l'extrait aqueux de plante l'eucalyptus	34
II.4.2. Préparation de solution de sulfate de cuivre penta hydraté (CuSO ₄ .5H ₂ O)	35
II.5. Préparation de biochar	37
II.6. Méthode d'élaboration des composites	38
II.7. La préparation de la solution synthétique du colorant « Rhodamine B »	39
II.7.1. Préparation de solution mère	39
II.7.2. Préparation des solutions diluées	39

II.8. Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B	41
II.8.1. Protocole expérimental	41
II.9. Conclusion	42

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	44
III.2. Caractérisation de CuO NPs et composite CuO/KL-Biochar	44
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) de CuO NPs et de composite CuO/KL-Biochar 50%	44
III.2.1.1. DRX de CuO NPs	44
III.2.1.2. DRX de KL-Biochar et CuO/KL-Biochar 50 % composite	45
III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de CuO NPs, KL-Biochar, et de composite CuO/KL-Biochar 50 %	46
III.3. Dégradation Photocatalytique de la Rhodamine B par CuO NPs et les composites CuO/KL-Biochar	47
III.3.1. Effet de la cinétique de dégradation photocatalytique	47
III.3.2. L'étude cinétique de dégradation du RhB	49
III.4. Conclusion	51
Conclusion Générale	52
Références Bibliographiques	55

Liste des figures

Figure I.1: Les différents types de colorants	8
Figure I.2: Formule générale des colorants xanthènes	9
Figure I.3: La rhodamine B (RhB) en poudre	9
Figure I.4: Structure chimique de Rhodamine B (RhB).....	10
Figure I.5: Principe général de la photocatalyse	14
Figure I.6: L'oxyde de cuivre	20
Figure I.7: Schéma montrant la Structure cristalline du CuO	21
Figure I.8: Le biochar	25
Figure I.9: Illustration du processus de pyrolyse	25
Figure I.10: Les sources de biochar	26
Figure I.11: L'utilisation de biochar	27
Figure II.1: Plante l'Eucalyptus.	32
Figure II.2: Protocole de préparation de l'extrait aqueux de plante l'Eucalyptus	35
Figure II.3: Procédure de préparation de solution de sulfate de cuivre	35
Figure II.4: Schéma illustrant Protocole d'élaboration de CuO (voie synthèse verte).....	36
Figure II.5: Etapes de préparation du biochar à partir de la plante Eucalyptus.....	38
Figure II.6: Les bio-composites CuO/KL-Biochar obtenus	39
Figure II.7: La solution mère du colorant (Rhodamine B).....	39
Figure II.8: Les solutions filles du colorant (Rhodamine B).....	40
Figure II.9: La courbe d'étalonnage.....	40
Figure II.10: Réacteur Batch pour la dégradation photocatalytique	41
Figure III.1: DRX du CuO NPs	45
Figure III.2: DRX du Biochar et CuO/KL-Biochar composite	46
Figure III.3: Analyse de FTIR de CuO NPs, KL-Biochar, et CuO/KL-Biochar.....	44
Figure III.4: L'effet du temps de contact sur la dégradation photocatalytique de RHB	48
Figure III.5: (a-d) les spectres Uv-Visible de la dégradation photocatalytique de RhB	49
Figure III.6: Linéaires de pseudo-premier ordre	50

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes	7
Tableau I.2: Classification des colorants	8
Tableau I.3: Caractéristiques physiques et chimiques de Rhodamine B (RhB).....	10
Tableau I.4: Les propriétés physiques de CuO.....	21
Tableau II.1: Produits chimiques utilisée dans cette étude	31
Tableau II.2: Quelques utilisations du Eucalyptus.	33
Tableau III.1: Les résultats des constantes de model Linéaires pseudo-premier ordre de la dégradation photocatalytique de RhB	50

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
POA	Procédés d'oxydation avancés
HO[•] -	Les radicaux hydroxyles
SO₄^{•-}	Les radicaux sulfates
RhB	Rhodamine B
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
DRX	Diffraction des rayons X
COV	Les composés organiques volatils
TiO₂	Le dioxyde de titane
ZnO	L'oxyde de zinc
ZnS	Le sulfure de zinc
KL	Klyptus
CdS	Le sulfure de cadmium
BV	La bande de Valence
BC	La bande de conduction
Eg	Energie de gap
h⁺	Trou
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet- visible
R	Le taux de dégradation
CaCO₃	Carbonate de calcium
CuSO₄. 5H₂O	Sulfate de cuivre penta hydraté
e⁻	Electron
λ	Longueur d'onde
NaOH	Hydroxyde de sodium
C₂H₅OH	Ethanol
R[•]	Un radical
HCl	Acide chlorhydrique
WO₃	Le trioxide de tungstène
SrTiO₃	Le titanate de strontium
SnO₂	L'oxyde d'étain

Fe_2O_3	L'oxyde de fer
NPs	Nanoparticules
pH	Potentiel d'hydrogène

A decorative rectangular frame with ornate floral and scrollwork motifs at the top and bottom centers. The corners of the frame are marked with small circles.

Introduction Générale

L'eau est considérée comme une ressource naturelle essentielle et indispensable dans de nombreux secteurs de la vie. L'eau est également un élément crucial dans divers domaines tels que l'agriculture, où elle joue un rôle essentiel dans le développement des cultures, l'énergie, qui la requiert pour le refroidissement et la génération d'électricité, ainsi que l'industrie, où ses multiples utilisations sont incontournables pour les processus de production. Au sein de ces secteurs industriels, l'industrie textile se démarque comme l'une des plus anciennes et des plus significatives de l'histoire humaine, en raison de la demande perpétuelle de vêtements par l'homme, ainsi que de ses divers autres champs d'application. Il s'agit également d'un secteur très gourmand en eau, requérant des volumes importants pour les opérations de lavage, de teinture et de finition des textiles. Toutefois, cette utilisation intensive, conjuguée à un manque de sensibilisation quant à l'importance de rationaliser la consommation d'eau, a entraîné une augmentation des niveaux de pollution de l'eau. Il s'agit d'un défi majeur auquel est confronté le monde entier, y compris l'Algérie, en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine, l'environnement, des déséquilibres écologiques et de la dégradation des ressources naturelles. Il est impératif de trouver des solutions efficaces pour traiter les eaux contaminées, afin d'assurer la pérennité des ressources hydriques.

Les eaux polluées par des colorants peuvent être traitées à l'aide d'une diversité de techniques. Habituellement, celles-ci sont regroupées en méthodes physiques, chimiques et biologiques telles que l'adsorption, la coagulation-floculation, la biodégradation, l'échange d'ions, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'osmose inverse, la filtration membranaire et les méthodes électrochimiques [1].

Malgré les performances d'élimination prometteuses des technologies de traitement, elles sont associées à des inconvénients tels que des coûts d'exploitation élevés, une production abondante de boues, une durée de fonctionnement prolongée et le besoin de personnel qualifié [2].

Cela a motivé la quête de méthodes de purification des eaux usées plus efficaces et durables. Les procédés d'oxydation avancée font partie des technologies émergentes dans le domaine de la dépollution des eaux usées [3], et sont considérés comme une alternative prometteuse. La majorité des Procédés d'oxydation avancée (POA) reposent essentiellement sur la production d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ et les radicaux sulfates $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [4].

La photocatalyse hétérogène est l'une des procédés d'oxydation avancée (POA). Elle a été sélectionnée pour notre recherche en raison de son utilisation répandue dans l'élimination des colorants des eaux, en plus des multiples avantages qu'elle présente.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène dans le traitement des eaux. Cette étude est associée à l'utilisation de produits disponibles et peu coûteux dans le processus de photocatalyse hétérogène.

Ce mémoire se divise en deux parties principales. La première section a été dédiée à l'analyse théorique. La seconde partie expose l'expérimentation réalisée. Les deux parties comportent trois chapitres :

- Le premier chapitre de cette mémoire présente, en premier lieu, une introduction générale sur les colorants, avec leur classification et leurs implications sur la santé humaine et l'environnement. Par la suite, la méthode de photocatalyse a été évoquée comme une approche efficace pour traiter ces composés. À cette occasion, son mécanisme, les paramètres qui affectent son efficacité, ses champs d'application, ses bénéfices, ainsi que la description des éléments clés impliqués dans ce processus.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériaux et des composés chimiques employés lors des expériences, ainsi que de l'exposé détaillé des protocoles de laboratoire mis en œuvre pour atteindre les objectifs de cette étude.
- Le troisième chapitre est présenté à l'analyse des résultats et aux discussions concernant l'élimination de la rhodamine B par le processus de photocatalyse hétérogène mentionné précédemment. Il met en lumière les méthodes d'analyse et de caractérisation employées dans cette étude, telles que UV visible, la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

A la fin se trouve une conclusion générale mentionnant sur ce travail.



Partie 01 :
Partie Théorique

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1. Introduction :

Dans la section bibliographique de ce travail, nous avons d'abord fourni un aperçu général des colorants et de leurs classifications, puis nous allons explorer l'une des techniques modernes employées pour leur élimination des eaux, à savoir la photocatalyse. Notre étude se concentre sur l'application des principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène, en utilisant un oxyde métallique comme catalyseur, associé à des proportions variées de biochar.

I.2. Les colorants :

I.2.1. Généralité sur les colorants :

Les colorants jouent un rôle significatif dans notre existence, depuis la préhistoire, où ils proviennent de sources naturelles, qu'elles soient animales, végétales ou minérales (ocre et hématite) [5].

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [5].

Les colorants possèdent généralement une capacité élevée à se fixer par teinture ou impression sur la majorité des textiles. Il existe des colorants naturels et d'autre synthétiques [4].

Ces colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [6].

Chaque année, la production mondiale dépasse les 100 000 colorants et pigments différents, totalisant 700 000 tonnes, parmi lesquels 8 à 12 % des colorants non utilisés sont déversés directement dans les rejets et les cours d'eau.

Ces rejets colorés ont engendré divers problèmes environnementaux et représentent une menace pour certains organismes en raison de leurs effets toxiques et/ou cancérogènes, tout en limitant la pénétration de la lumière en raison de leur teinte. Par conséquent, il est essentiel de traiter ces effluents colorés afin de préserver l'environnement [4].

Il contient des groupements appelés chromophores qui déterminent sa couleur, ainsi que des groupements auxochromes qui facilitent sa fixation [7]. Le schéma présenté dans le tableau I. 1 met en évidence les principaux groupements chromophores et auxochromes qui jouent un rôle dans la coloration et la fixation des colorants.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes [8].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.2. Classification des colorants :

La révolution industrielle mondiale a conduit à l'apparence de millions de colorants synthétisés dans le but principal de développer la production industrielle des produits colorés. Ces chiffres ont exigé de mettre des classes de classification pour ces colorants [9].

La classification des colorants est une étape essentielle pour comprendre la diversité et la complexité de ces matériaux utilisés pour fournir des couleurs vibrantes à une gamme de produits. Les colorants sont classés de plusieurs manières en raison de la diversité de leurs structures. Cette diversité de critères de classification permet de mieux comprendre la merveilleuse palette de colorants qui illuminent notre monde de couleurs éclatantes et diverses (classifications tinctoriales) [10].

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [4].

I.2.2.1. Selon la structure chimique : Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [11].

I.2.2.2. Selon le domaine d'application : la classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [12].

Tableau I.2 : Classification des colorants [12].

Selon la structure chimique	Selon le domaine d'application
○ Les colorants azoïques ○ Les colorants anthraquinoniques ○ Les colorants indigoïdes ○ Les colorants xanthènes ○ Les phtalocyanines ○ Les colorants nitrés et nitrosés	○ Les colorants acides ou anioniques ○ Les colorants basiques ou cationiques ○ Les colorants de cuve ○ Les colorants directs ○ Les colorants à mordants ○ Les colorants réactifs ○ Les colorants azoïques insolubles ○ Les colorants dispersés



Figure I.1 : Les différents types de colorants [13].

Et particulièrement dans le cadre de cette étude, nous focaliserons sur les colorants xanthènes.

I.2.3. Colorants Xanthènes :

- Constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène (composés organiques tricycliques) [14] ;
- Les colorants xanthiques, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, ont une fluorescence intense.
- Ils sont peu utilisés comme colorants, ils peuvent être marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs des écoulements pour les rivières souterraines, et des flux de rejets.

- Ils sont également utilisés comme colorants dans les aliments, les cosmétiques, les textiles et l'imprimerie [10].

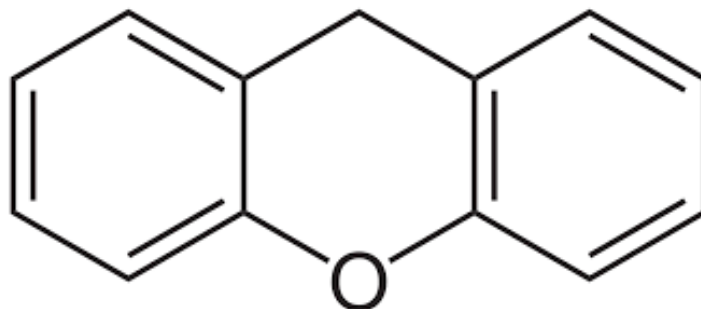


Figure I.2. Formule générale des colorants xanthènes [15].

I.2.3.1. Rhodamine B (RhB) :

- La rhodamine B (RhB) appartient à la catégorie des xanthènes et est considérée comme un colorant fondamental. Il se manifeste sous la forme de cristaux d'une teinte verte foncée. Son utilisation est répandue comme colorant dans l'industrie textile et comme marqueur fluorescent dans l'eau pour évaluer la vitesse et la direction des flux et du transport. En biologie, il est employé comme indicateur coloré et fluorescent pour les cellules [16].
- Sa structure chimique est représentée sur la Figure I.4, et les principales caractéristiques physiques et chimiques de ce colorant sont regroupées dans le Tableau I.3 :



Figure I.3 : La rhodamine B(RhB) en poudre [17].

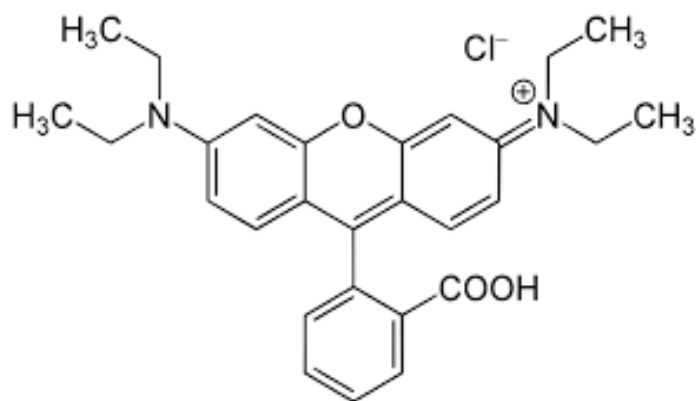


Figure I.4. Structure chimique de Rhodamine B (RhB) [18].

Tableau I.3 : Caractéristiques physiques et chimiques de Rhodamine B(RhB) [16].

Identification du produit	Formule chimique	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
	Abréviation	RhB
	Autre nom (IUPAC)88	N-[(CARBOXYPHENYL)- 6-(DIETHYLAMINO)-3HXANTHEN-3-YLIDE] DIETHYLAMMONIUM CHLORIDE
	Numéro CAS	81-88-9
	Masse moléculaire	479,02 g/mole
Propriétés physiques et chimiques	Aspect	Solide vert
	Couleur	Rose
	Solubilité dans l'eau	34 g/l à 20°C
	Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
	Densité	0,79 g/cm ³ à 20°C
	pKa	6.41
	λ_{max} (nm)	554

I.2.3.2. Effet du Rhodamine B (RhB) sur la santé :

La rhodamine B est couramment considérée comme toxique, présentant un risque d'intoxication en cas d'ingestion, et pouvant provoquer des irritations au niveau des voies

respiratoires et de la peau. En cas de contact avec les yeux, cette substance peut entraîner de graves lésions oculaires. De plus, elle présente un potentiel génotoxique, neurotoxique et cancérigène selon [16].

I.2.4. Impact des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement :

I.2.4.1. Impacts dangereux sur la santé humaine :

Ces effets sont attribuables à certaines capacités des colorants en question qui peuvent :

- Etre mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale [4].

I.2.4.2. Impacts dangereux sur l'environnement :

La fabrication et l'emploi de colorants naturels sont nettement moins polluants que ceux de la plupart des colorants et pigments synthétiques, qui produisent des sous-produits nocifs lorsqu'ils sont rejetés directement dans l'environnement sans traitement spécifique des composants toxiques [4].

Un des problèmes environnementaux majeurs réside dans le volume significatif des eaux usées rejetées par les entreprises du secteur textile. Le déversement de ces eaux usées dans l'écosystème constitue une importante source de pollution [6].

Il convient de souligner que les rejets de l'industrie textile peuvent engendrer divers risques, notamment :

L'eutrophisation ;

Les perturbations non esthétiques des organismes aquatiques ;

L'apparition des mauvais goûts ;

Prolifération bactérienne ;

Couleur, turbidité, odeur.

D'autre part, des dangers à long termes à savoir :

Persistance est étroitement liée à sa réactivité chimique ;

Bioaccumulation des colorants ;

Effet cancérigène en particulier avec les colorants synthétiques qui ne sont pas toxiques directement alors que leur leuco dérivés possèdent des effets mutagènes, tératogène ou cancérigène, ces derniers apparaissent après une dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [9].

I.3. La photocatalyse hétérogène :

I.3.1. Notions sur la photocatalyse :

La photocatalyse est une méthode avancée d'oxydation qui exploite l'énergie des photons pour purifier l'air ou l'eau, s'inscrivant ainsi parmi les techniques de traitement environnemental. En effet, les photons sont absorbés par un photocatalyseur, généralement présent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide [19]. Depuis plusieurs années, la photocatalyse hétérogène est considérée comme une méthode de décontamination de l'eau et de l'air. En théorie, ce processus permet de décomposer de nombreux composés organiques polluants tels que les colorants, les pesticides, les engrais, les solvants, les composés organiques volatils (COV), etc., en les transformant en espèces minérales non toxiques, à condition que la minéralisation soit complète [20]. Le terme "photocatalyse" est formé à partir des mots "photo" et "catalyse", ce qui indique une réaction de catalyse se produisant en présence de lumière [21]. En réalité, la photocatalyse peut être décrite comme un mécanisme où un catalyseur, qui est un semi-conducteur, est stimulé par l'absorption de photons, c'est-à-dire de rayonnement lumineux, produisant ainsi des agents oxydants capables de décomposer des molécules organiques [6]. On distingue deux types de photocatalyse : la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse homogène se produit lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase, souvent sous forme liquide [22].

Les catalyseurs homogènes se présentent habituellement sous forme de complexes métalliques solubles, d'ions métalliques, de complexes organométalliques, etc. Contrairement à cela, on parle de photocatalyse hétérogène lorsque le catalyseur se trouve dans une phase distincte de celle des réactifs, couramment sous forme solide pour le catalyseur et liquide pour

les réactifs. Les catalyseurs hétérogènes sont habituellement des semi-conducteurs, et fréquemment des oxydes métalliques selon la référence [23].

Les semi-conducteurs se distinguent par leur structure électronique comprenant une bande de valence occupée et une bande de conduction vide. L'écart d'énergie entre la bande de conduction et celle de valence est dénommé l'énergie de bande interdite, également appelée gap. Les semi-conducteurs couramment utilisés en photocatalyse sont : TiO_2 , ZnO, ZnS, Fe_2O_3 et CdS [24].

I.3.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène :

Ce processus permet de La réaction photo catalytique peut être analysée en cinq étapes distinctes :

- 1 – Diffuser la matière polluante du liquide vers l'interface du catalyseur.
- 2 – Adsorption du réactif sur le catalyseur ;
- 3 – Réaction photo catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées) ;
- 4 – Désorption des produits intermédiaires et / ou finals ;
- 5 – Le transfert de ces produits de la région de surface solide à la phase fluide [25].

Un matériau semi-conducteur se compose de deux bandes d'énergie continues, à savoir la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Un aspect crucial des matériaux solides réside dans leur bande interdite (E_g), qui est définie comme la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) et celle de conduction (BC), soit $E_g = E_{BC} - E_{BV}$ [26].

La photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons ayant une énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$). Ce phénomène favorise le transfert d'électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c) [27]. Cela entraîne la création d'un trou (h^+). Ces paires électron-trou photo générées sont impliquées dans les réactions d'oxydoréduction qui conduisent à la formation de diverses espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques [28] (Figure I.5).

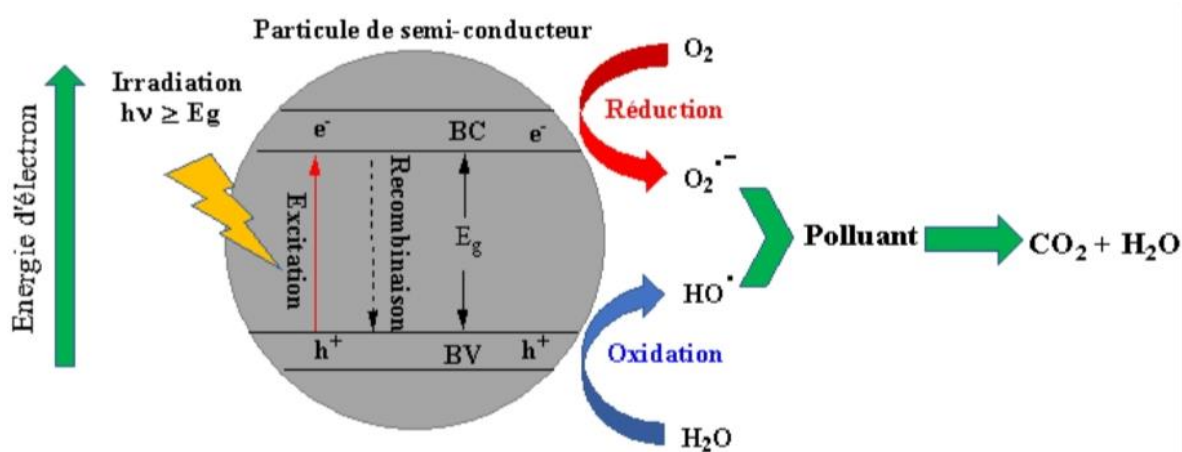
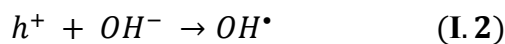
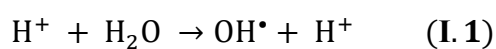
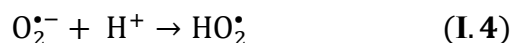


Figure I.5 : Principe général de la photocatalyse [29].

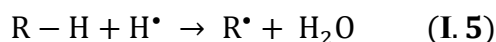
Les réactions proposées dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle $OH^\bullet$ [Eq 1-2]:



Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$, la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde $HO_2^\bullet$ [Eq3-4].

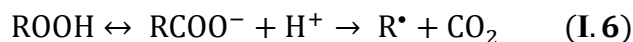


Les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxyles selon l'équation suivante :



Le radical produit est ensuite oxydé avec O_2 ou $O_2^{\bullet-}$. Dans le cas de certains composés organiques, une réaction directe avec les trous peut se produire c'est le cas des acides carboxyliques, les composés suivent alors la réaction de photo-Kolbe, au cours de laquelle, une

décarboxylation (perte du groupement carboxyle (-COO-) génère du CO_2 et un radical $R^\bullet$ (Eq. 6) [6] :



Afin d'être efficace comme photocatalyseur, un semi-conducteur doit respecter certaines conditions, il doit :

- Etre photoactif.
- Etre capable d'utiliser la lumière visible et/ou la lumière proche du domaine de l'UV.
- Etre biologiquement et chimiquement inerte.
- Etre photostable (i.e ne pas être sujet à la photocorrosion).
- Etre peu coûteux.
- Etre non toxique [30].

I.3.3. Facteurs influençant de la photocatalyse hétérogène :

Plusieurs paramètres peuvent modifier l'activité photocatalytique d'un catalyseur. Nous représentons ici quelques paramètres qui peuvent modifier d'une manière ou d'une autre la réaction photocatalytique [31].

I.3.3.1. Effet de la concentration en catalyseur :

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible [32].

I.3.3.2. Concentration initiale en polluant :

Comme dans toute réaction chimique la vitesse de réaction est limitée par la concentration d'un ou plusieurs réactifs, dans un milieu hétérogène cette concentration se traduit par le taux de recouvrement moyen (θ)

$$v = k \theta$$

$$v = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right)$$

De façon générale un comportement du type Langmuir-Hinshelwood est observé, où k représente la constante cinétique de réaction, K la constante d'équilibre d'adsorption et C

la concentration du réactif dans le milieu aqueux. Pour C faibles ($kC \ll 1$) la réaction suit un comportement apparent de premier ordre alors que pour C élevé ($kC \gg 1$) la réaction suit un comportement d'ordre zéro avec la vitesse de réaction [33].

I.3.3.3. Effet de la température :

Une augmentation de la température augmente le mécanisme de recombinaison (trou/électron) ; ainsi, la désorption des réactifs entraîne une diminution de l'activité photocatalytique. En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation, ce qui permet de travailler à température ambiante [34].

I.3.3.4. Effet du pH :

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge du catalyseur et, d'autre part, sur la charge des espèces présentes dans les composés à oxyder (forme dissociée anionique ou cationique, ou forme moléculaire). Ce paramètre affecte aussi l'adsorption du colorant et la concentration en radicaux hydroxyle produits. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur [20].

I.3.3.5. Oxygène :

L'oxygène est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges (h^+/e^-) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'oxygène dissous peut également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques issus des polluants présents dans la solution aqueuse, à leur minéralisation directe avec les radicaux d' O_2 , ou indirecte en favorisant la création de radicaux hydroxyles. De nombreux travaux ont montré que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans la solution entraîne une amélioration globale de la performance photocatalytique [27].

I.3.3.6. Effet du flux lumineux :

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiation, les paires e^-/h^+ sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitante dans le cas du TiO_2). Aux radiations puissantes fortes, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires e^-/h^+

devient trop importante. A très forte radiations, la vitesse est alors indépendante des irradiations et on atteint un plateau [35].

I.3.3.7. Effet de la longueur d'onde :

La vitesse de réaction est fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. Le gap du TiO_2 est d'environ 3,2 eV pour l'anatase ($\lambda \leq 388\text{nm}$) et de 3,02 eV pour le rutil ($\lambda \leq 413\text{nm}$) [35].

I.3.4. Cinétique des réactions photocatalytiques :

Le modèle Langmuir-Hinshelwood (1926) est l'un des modèles cinétiques les plus employés pour décrire les réactions photocatalytiques. Il repose sur les hypothèses suivantes [36] :

- les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir,
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique.

Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant par l'équation (I.7) [36]

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k k_e C}{1 + k_e C} = \frac{k_{app} C}{1 + k_e C} \quad (I.7)$$

Avec

r : la vitesse de dégradation du polluant (mg/min),

k : la constante de Langmuir-Hinshelwood (mg/L.min),

k_e : la constante d'équilibre d'adsorption du réactant (L/mg),

C : la concentration en polluant (mg/L),

k_{app} : la constante de vitesse apparente de dégradation (min^{-1}).

Pour une concentration initiale du substrat C_0 très faible. L'équation du modèle de Langmuir-Hinshelwood peut être simplifiée à une équation du premier ordre (équation I.8)

$$r = -\frac{dc}{dt} = k k_e C = k_{app} C \quad (I.8)$$

Avec

k_{app} : la constante de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre.

La linéarisation de l'équation (2.9) donne pour $C=C_0$ et $r = r_0$ l'équation (I.9)[36].

$$r_0 = k_{app} C_0 = \frac{k k_e C_0}{1 + k_e C_0} \Rightarrow \frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k k_e} + \frac{1}{k} C_0 \quad [31] \quad (I.9)$$

I.3.5. Domaines d'application de la photo-catalyse :

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NOx) qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [37].

I.3.6. Les avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [38].

I.4. Les oxydes :

I.4.1. Renseignements sur les oxydes et les nanomatériaux :

Un oxyde est défini comme un composé chimique contenant de l'oxygène associé à un autre élément chimique [39].

Divers types d'oxydes sont considérés comme des catalyseurs dans le processus de photocatalyse, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), de l'oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de cadmium (CdS), le sulfure de zinc (ZnS), le trioxide de tungstène (WO_3), le titanate de strontium ($SrTiO_3$), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) [40].

L'objectif de cette section est de résumer et de décrire la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique par le biais de la chimie verte grâce à l'extrait de la plante eucalyptus, ainsi que d'examiner leur utilisation potentielle dans le traitement des eaux contaminées par des colorants [41]. Une nanoparticule est définie comme un agrégat d'un nombre restreint d'atomes, variant de quelques centaines à quelques milliers, qui constitue une entité dont au moins une dimension se situe dans la plage de 1 à 100 nm. L'étude et l'exploitation des nanostructures sont en plein essor en raison de leurs propriétés uniques [41].

Les nanoparticules sont habituellement produites en recourant à deux stratégies, à savoir les méthodes ascendantes, également appelées "Bottom-Up", et les méthodes descendantes, aussi appelées "Top-Down". La démarche bottom-up concerne les techniques chimiques. Ces approches débutent à l'échelle atomique pour aboutir au niveau des nanomatériaux et sont généralement simples à implémenter. Ces approches se caractérisent également par une consommation moindre d'énergie et offrent une maîtrise accrue des paramètres de taille, de composition et de forme. L'approche Top-Down, également connue sous le nom de méthodes physiques, implique la fragmentation de matériaux massifs en nanoparticules à l'aide de techniques telles que l'ablation au laser. Les particules produites de cette manière montrent habituellement une variabilité significative en termes de tailles et de formes [42].

L'un des bénéfices d'une approche ascendante, tel que le processus de nucléation et de croissance des cristaux pour former nanoparticules, est la possibilité d'un contrôle précis, permettant de réduire la polydispersité dans le produit final, caractéristiques qui ne sont pas aisément maîtrisées par des approches descendantes [42].

Les nanoparticules de cuivre et les oxydes de cuivre ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique en raison de leurs multiples applications dans divers domaines. De plus, les nanoparticules de cuivre et les oxydes de cuivre se distinguent par leur inertie chimique, leur non-toxicité et leur coût relativement bas par rapport à d'autres métaux. Ces oxydes sont reconnus comme des catalyseurs efficaces pour le processus de conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau, ainsi que pour dégrader les molécules organiques [43].

I.4.2. Définition de l'élément de cuivre :

Le cuivre est un élément de transition ayant un numéro atomique Z égal à 29 et un symbole chimique Cu. Le cuivre, comme métal, présente deux états d'oxydation stables, +I et +II. Ses excellentes conductivités électrique et thermique lui permettent d'être utilisé dans divers

domaines. Il est également utilisé comme matériau de construction et est présent dans la composition de divers alliages, tels que les cupro-alliages. Le cuivre se trouve sous deux formes d'oxydes : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ces substances se distinguent par leurs propriétés physiques, leurs couleurs variées et leurs structures cristallines distinctes [44].

I.4.3. Définition d'oxyde de cuivre :

Le CuO se présente sous forme de poudre fine de couleur noire, [45] Ce composé est connu sous le nom de ténorite sous forme minérale. C'est un produit de l'extraction du cuivre et un précurseur de nombreux autres produits et composés chimique contenant du cuivre il est de nature abondante, non toxique [46] comme illustré dans la figure I.6.



Figure I.6 : L'oxyde de cuivre [47].

I.4.4. Propriétés de d'oxyde de cuivre :

I.4.4.1. Propriétés physiques :

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$.et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1,4 eV à 1,9 eV). Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique [44].et dans le tableau suivant en citons d'autres propriétés physiques du matériau :

Tableau I.4 : Les propriétés physiques de CuO [42].

Propriétés	Valeur	Unité
Densité	632	g/cm^3
Constantes de maille à la température ambiante	a=4.96 b=3.42 c=5.13 $\beta=99.54$	$\text{\AA}^\circ$
Point de fusion.	1134	$^\circ\text{C}$
Constante diélectrique relative	12	/
La masse d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46)	Me
La masse de trou dans la bande de valence	(0.54-3.7)	Me
Longueur de la liaison CuO	1.95	$\text{\AA}^\circ$
Longueur de la liaison O-O	2.62	$\text{\AA}^\circ$
Longueur de la liaison Cu -Cu	2.3	$\text{\AA}^\circ$
Largeur de la bande interdite à température ambiante	1.2	eV

I.4.4.2. Propriétés structurales :

L'oxyde cuivrique CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C2/c, la maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0.47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.5) [44].

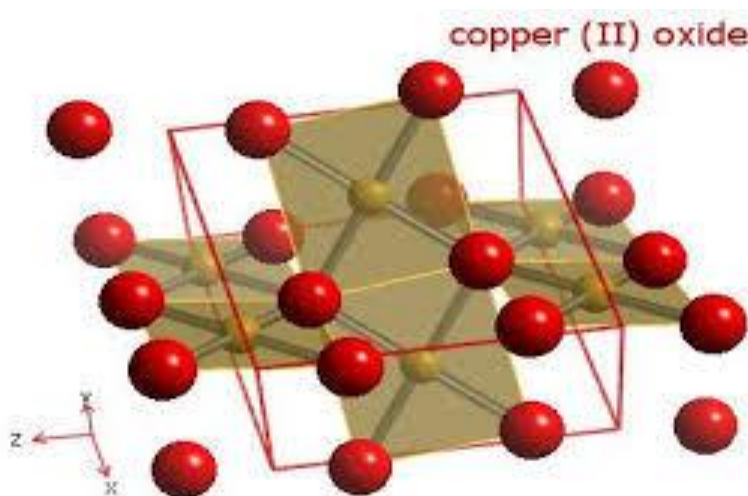


Figure I.7: Schéma montrant la Structure cristalline du CuO [48].

I.4.4.3. Propriétés électriques :

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g Compris entre 1.2 et 1.4 eV [42]. Ce matériau qui présente une faible résistivité (de l'ordre de $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$) est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de $0,60 \mu\text{B}$ [49].

I.4.4.4. Propriétés optiques :

L'oxyde de cuivre (CuO) absorbe fortement le spectre visible avec une transparence légèrement plus élevée pour les échantillons de nanostructure ayant une bande interdite plus large. Il absorbe également dans la région ultraviolette [45].

I.4.5. Applications d'oxyde de cuivre :

L'oxyde de cuivre 'CuO' a attiré beaucoup d'attention en raison de leur semi-conducteur de type p, de leur faible toxicité, de leur coût peu coûteux, de leur bonne acceptabilité environnementale, Leurs propriétés démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. En raison de ces applications variées, seules quelques-unes principales utilisations seront abordées dans cette section en mettant en évidence certaines de ses propriétés [46].

I.4.5.1. Photocatalyse :

Le cuivre (CuO) est considéré comme un photocatalyseur prometteur, utilisé dans de nombreux processus chimiques tels que la dégradation des polluants organiques et la séparation de l'eau sous irradiation lumineuse visible en raison de son faible gap énergétique et de son coût bas [45].

I.4.5.2. Énergie solaire :

Il est utilisé pour convertir l'énergie solaire en électricité grâce à ses nombreuses propriétés, telles qu'un haut coefficient d'absorption, une bande interdite étroite dans la région de la lumière visible, une grande efficacité, une non-toxicité, une stabilité, une fabrication simple et un coût faible [45].

I.4.5.3. Batteries au lithium :

L'oxyde de cuivre est utilisé dans les batteries au lithium en raison de ses caractéristiques distinctives, telles qu'une capacité théorique élevée, ce qui améliore son efficacité de stockage d'énergie. Il est également économique, disponible en grandes quantités par rapport à d'autres matériaux, et écologique [45].

I.4.5.4. Capteurs :

Les détecteurs optiques sont des dispositifs importants utilisés dans diverses applications telles que les systèmes d'imagerie thermique, les outils de navigation, les communications en espace libre, les dispositifs de mesure de glucose, etc. L'oxyde de cuivre offre de grandes possibilités pour développer des capteurs sensibles et à faible coût en raison de son gap énergétique relativement petit, de ses propriétés en électronique optique et de sa grande surface spécifique [45].

I.4.5.5. Applications médicales de l'oxyde de cuivre (CuO) :

Les applications des nanoparticules se sont étendues au domaine médical, où l'oxyde de cuivre (CuO) est utilisé comme agents antimicrobiens, formulations anticancéreuses, agents antifongiques, agents anti-inflammatoires, agents thérapeutiques pour la guérison des blessures et pour la détection des virus dans le corps humain [45].

I.4.5.6. Autres applications :

L'oxyde de cuivre possède des propriétés très intéressantes, un bon absorbeur, détecteur de gaz, catalyseurs, non toxiques et abondants sur terre. Il trouve des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Ses importances ne cessent de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Ils constituent donc un matériau clés pour le développement technologique. L'oxyde de cuivre (CuO) possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que les photodétecteurs, indiquant son potentiel dans les applications de photodétection et de commutation optique dans le domaine visible par rapport aux autres MOs. CuO a également été considéré comme un additif dans les fluides conventionnels pour améliorer la conductivité thermique [46].

I.4.6. Les Méthodes de synthèse des nanoparticules de CuO :

La production des nanoparticules peut être réalisée par divers méthodes [50], à la suite de :

I.4.6.1. Procédés par voix physique :

La synthèse physique implique une nucléation uniformément homogène de la vapeur sursaturée, suivie de la croissance des particules par condensation. Par conséquent, les vapeurs saturées peuvent être produites de diverses manières en fonction de la nature chimique du matériau [51].

Les précurseurs solides, liquides ou gazeux peuvent être utilisés pour synthétiser des nanoparticules par voie physique [51].

La méthode physique offre des avantages tels que la production de l'oxyde de cuivre nanoparticule (CuO NPs) avec une pureté uniforme et une taille contrôlée. Malgré ces avantages évidents, le coût élevé, les compétences opérationnelles, la puissance et l'énergie nécessaires sont des inconvénients importants de la méthode physique de synthèse de l'oxyde de cuivre nanoparticule (CuO NPs) [51].

Les méthodes de synthèse physique les plus courantes sont L'évaporation, la condensation, l'ablation au laser et le broyage mécanique [51].

I.4.6.2. Procédés par voie chimique :

Différentes méthodes chimiques sont employées pour obtenir ces nanoparticules, telles que la réduction sonochimique, la synthèse hydrothermale, l'électrochimie, la réduction chimique et le sol-gel [51].

Un inconvénient majeur est l'utilisation de matériaux toxiques lors de la phase de fabrication. De nombreux rapports ont montré que cela entraîne une forte consommation d'énergie, une pollution de l'environnement, ainsi que l'utilisation de produits chimiques sous haute pression et à haute température, ce qui est coûteux et toxique. Ces éléments représentent d'énormes limitations pour la méthode chimique de fabrication de nanoparticules de CuO et d'autres oxydes métalliques de transition [51].

I.4.6.3. La synthèse verte (biosynthèse) :

La biosynthèse est une méthode respectueuse de l'environnement qui évite l'utilisation de produits chimiques coûteux et nocifs pour produire des nanoparticules métalliques. La fabrication de nanoparticules verte présente de nombreux avantages car elle utilise directement des ressources naturelles et biologiques à l'aide de procédés de synthèse simples, non toxiques, biocompatibles et peu coûteux [51].

I.5. Le biochar :

I.5.1. Définition de le biochar :

Le biochar est la partie solide produite par la pyrolyse, processus de dégradation d'une biomasse organique par la chaleur en absence d'oxygène. Il existe différents biochars, selon le matériel utilisé et la température de pyrolyse. Les biomasses organiques utilisées pour former

le biochar sont d'origines végétales ou animales et riches en carbone comme le bois, les résidus de récoltes, les excréments d'animaux et les déchets organiques [52].



Figure I.8 : Le biochar.

I.5.2. Pyrolyse (ou Carbonisation) :

L'opération au cours de laquelle une matière est soumise à de hautes températures, généralement sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation, est appelée pyrolyse. Ce processus thermique permet la décomposition chimique de la matière, résultant souvent en la formation de produits gazeux et de résidus solides, et il est largement utilisé dans divers domaines industriels pour la transformation de matières premières en produits spécifiques [53].

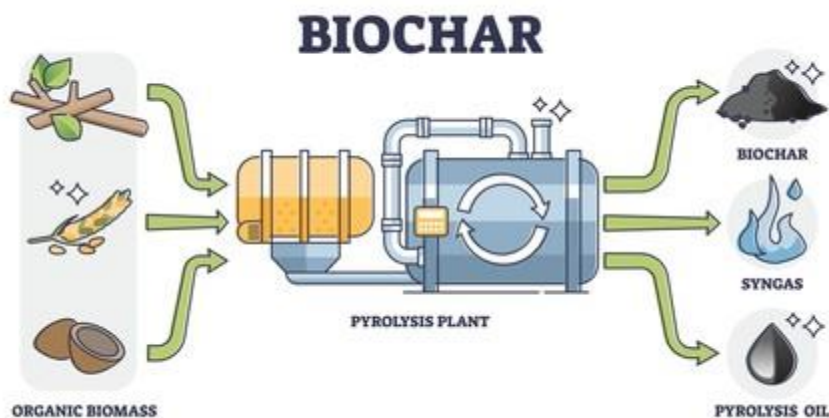


Figure I.9 : Illustration du processus de pyrolyse [54].

I.5.3. Sources de biochar :

Les biochars peuvent être issus de divers procédés thermochimiques appliqués à des matériaux carbonés. Les matières premières potentielles englobent les déchets agricoles, les

résidus forestiers, les pneus usagés, les anciens matériaux de construction, les déchets solides municipaux, etc [55].



Figure I.10 : Les sources de biochar [56].

I.5.4. Préparation du biochar :

La production de bio charbon comprend plusieurs étapes : lavage et séchage de la matière première, broyage et tamisage pour obtenir des fractions en poudre et en granulés, suivis d'une calcination pour améliorer son pouvoir adsorbant. Ces phases sont essentielles dans la fabrication du bio charbon [57].

I.5.5. Application du biochar :

Le bio charbon, en raison de ses nombreuses caractéristiques, offre une variété étendue d'applications dans le domaine du traitement de l'eau et de l'air. À l'origine loué pour son efficacité en tant qu'adsorbant de différentes molécules, ce matériau est également utilisé comme support catalytique en raison de sa surface spécifique élevée, favorisant la dispersion des métaux. De surcroît, il joue un rôle direct comme catalyseur dans différentes réactions telles que l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation. Dans l'ensemble, le charbon actif est utilisé dans diverses applications, notamment pour purifier l'eau et l'air, tout en jouant un rôle crucial en catalyse. Le bio charbon offre un avantage économique significatif en raison de son coût modéré et de sa facilité de

production à partir de différentes sources grâce à des procédés thermochimiques. En comparaison avec les matériaux dérivés de la pétrochimie ou d'autres procédés chimiques, il constitue une alternative économiquement avantageuse. Les caractéristiques particulières du bio charbon, telles qu'une grande surface spécifique, un volume poreux élevé, une stabilité à long terme et une concentration élevée de groupes fonctionnels de surface, lui confèrent une polyvalence remarquable. Il est ainsi utilisé dans divers domaines, tels que le traitement des eaux usées, comme précurseur de catalyseurs, pour amender les sols, pour améliorer les processus de digestion anaérobie et de compostage, ainsi que pour le stockage d'énergie [57].

I.5.6. Utilisations de biochar :

Le biochar comme matériau carboné présente divers avantages pour l'agriculture et l'environnement. Sa durabilité dans le sol et sa capacité à retenir les nutriments en font un amendement précieux pour accroître la productivité des cultures. De plus, la captation de carbone par le biochar, associée à une production durable de biomasse, peut avoir un impact carbone négatif, ce qui permet de retirer activement le dioxyde de carbone de l'atmosphère. Cette approche présente des implications significatives pour la lutte contre le changement climatique. La préparation de biochar peut aussi être associée à la production de bioénergie en exploitant les gaz produits pendant la pyrolyse [58].



Figure I.11 : L'utilisation de biochar [59].

I.6. Les composites à base de biochar :

Un matériau composite est formé par la combinaison de deux matériaux non miscibles et distincts, qui se complètent pour produire un matériau dont les performances globales surpassent celles des composants pris individuellement [60].

Les composites à base de biochar sont fabriqués en saturant le biochar avec des oxydes métalliques, des argiles, des composés organiques ou des matériaux carbonés tels que l'oxyde de graphène ou les nanotubes de carbone. Ils peuvent également être fabriqués en le traitant avec des micro-organismes pour altérer les caractéristiques de surface du biochar. Dans ce contexte, le biochar est principalement utilisé comme un support à haute surface spécifique afin de favoriser le dépôt des matériaux. Les composites se distinguent de l'activation chimique en ce qu'ils provoquent la création de nouveaux groupes fonctionnels sur des surfaces qui ont été précédemment évacuées de ces groupes, que ce soit sur le biochar ou dans la matière première [61].

I.7. Conclusion :

Ce chapitre aborde un ensemble de concepts fondamentaux qu'il est nécessaire de connaître avant d'entreprendre notre travail.

Nous avons d'abord examiné les colorants : en décrivant leur composition chimique, leur classification et leur danger sur l'environnement, ce qui met en évidence la nécessité de solutions durables pour les traiter. Où notre travail visait à traiter le colorant rhodamine B dans l'eau.

Puis nous avons abordé la technique de photocatalyse qui est considérée comme une technique prometteuse pour éliminer ou neutraliser les rejets dangereux puisqu'elle demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires.

En outre, nous avons présenté des généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi de quelques propriétés des oxydes de cuivre ainsi que des principaux domaines de leurs applications. Nous avons ajouté quelques notions sur les nanotechnologies avec l'utilisation des oxydes comme catalyseurs.

Enfin, ce chapitre se termine par des généralités sur le biochar et ses utilisations dans la photocatalyse, car il permet de l'associer avec des photo catalyseurs, améliorant ainsi la performance des technologies de traitement des eaux, en particulier la technique de la photocatalyse.



Partie 02 :
Partie Pratique

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter les divers matériels et produits chimiques et la plante utilisée dans cette étude. Nous présenterons ensuite le protocole expérimental permettant l'élaboration de la poudre d'oxyde de cuivre CuO par voie de biosynthèse.

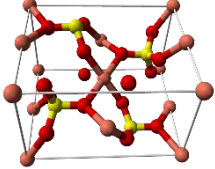
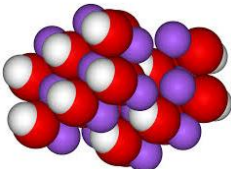
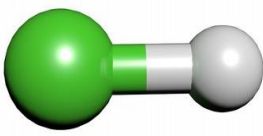
Ces oxydes de cuivre peuvent être utilisés dans de nombreuses applications industrielles [62]. Ce qui est considéré comme une méthode simple et peu coûteuse, et facile à mettre en œuvre. Ainsi que la présentation de l'ensemble des techniques de travail utilisées au laboratoire pour préparer le biochar à partir de la plante d'eucalyptus.

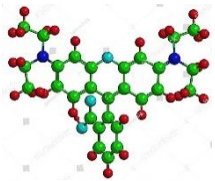
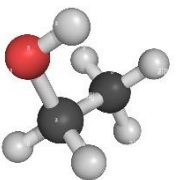
La partie expérimentale a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie industrielle de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Mohamed Kheider-Biskra.

II.2. Produits chimiques utilisés :

Le tableau suivant (Tableau II. 1) représente tous les produits chimiques utilisés dans notre étude.

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisée dans cette étude [51,16,63-68]

Nom de produit	Composition chimique	Masse molaire g/mol	La stucture
Sulfate de cuivre penta hydraté	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	M=249.72 g/mol	
Hydroxyde de sodium	NaOH	M=39.997 g/mol	
L'acide chlorhydrique	HCl	M=36.46 g/mol	

La Rhodamine B	RhB	M=479.02 g/mol	
Ethanol	C_2H_5OH	M=46.07 g/mol	

II.3. Matière végétale :

II.3.1. Présentation de la plante (Eucalyptus) :

La biomasse examinée dans cette étude est constituée de la plante eucalyptus. Elle a été récoltée sur un site en bord de route, spécifiquement plantée pour son effet ombrageant dans la région de Zeribet El-oued, située dans la wilaya de Biskra.

Les eucalyptus sont des espèces de grande taille pouvant atteindre une hauteur allant jusqu'à 100 mètres. Cependant, leur moyenne réelle se situe de 40 à 50 mètres. Les eucalyptus sont réputés pour leur productivité exceptionnelle en matière de pâte à papier et pour leur capacité à germer sans période de dormance en raison de leurs graines de couleur noire. Originaire d'Australie, l'eucalyptus a été introduit en Algérie de 1860 à 1870 et a rapidement connu une large expansion. Les variétés d'eucalyptus figurent parmi les essences d'arbres les plus largement cultivées à l'échelle mondiale. Les eucalyptus sont renommés pour leur croissance rapide, leur port vertical et leur adaptabilité à une diversité de conditions climatiques et de types de sols. Ils figurent parmi les espèces les plus répandues dans la région méditerranéenne. Les espèces *Eucalyptus globules*, *Eucalyptus camaldule sis* et *Eucalyptus gomphocephala* sont mentionnées [69-71].

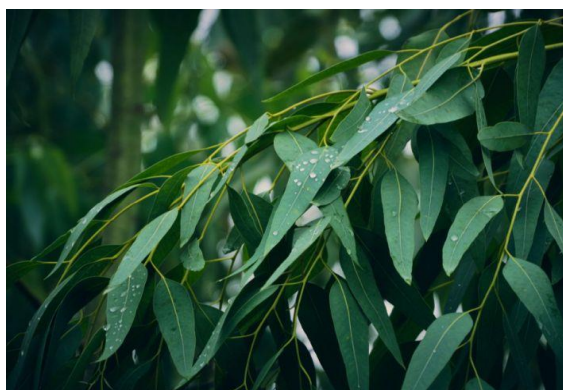


Figure II.1 : plante l'eucalyptus [72].

II.3.2. Utilisations de la plante étudiée :

Le Eucalyptus est utilisé dans de nombreux domaines en raison de la diversité de ses propriétés et de ses bienfaits, le tableau suivant illustre quelques-unes de ses principales utilisations :

Tableau II.2 : Quelques utilisations du Eucalyptus [73, 62, 69].

Plante	Domaine d'utilisation	Utilisations
Eucalyptus	Domaine médical et pharmaceutique	▪ Il soulage la fièvre, les symptômes de l'asthme et les douleurs rhumatismales. ▪ Traiter l'inflammation des voies respiratoires, de la gorge ou des muqueuses buccales. En abordant la production de rince-bouche, de dentifrices ainsi que les produits et les solvants endodontiques employés en dentisterie.
	Domaine écologique et agricole	▪ Participe à la préservation de l'équilibre écologique. ▪ Optimiser la pollinisation des arbres fruitiers. ▪ Il constitue une barrière naturelle qui préserve le verger des vents glacials ou chauds. ▪ La présence d'une plantation d'eucalyptus favorise la fertilité du sol.
	Domaine aromatique et cosmétique	▪ L'huile essentielle d'eucalyptus est utilisée dans la formulation de diverses eaux de Cologne et lotions après-rasage. ▪ L'huile essentielle d'eucalyptus est couramment utilisée comme remède traditionnel pour repousser les insectes piqueurs.
	Domaine industriel et de construction	▪ Le bois d'eucalyptus est utilisé comme bois de chauffe et comme matériau de construction de maison.

II.4. Synthèse verte d'oxyde de cuivre(CuO) :

Afin de produire des nanoparticules d'oxyde de cuivre (NPs-CuO), nous avons choisi de mettre en œuvre une méthode de synthèse respectueuse de l'environnement, établie sur une approche de biosynthèse utilisant un extrait végétal provenant de feuilles d'eucalyptus.

II.4.1. Préparation de l'extrait aqueux de plante l'eucalyptus :

Afin de préparer l'extrait d'eucalyptus, plusieurs étapes essentielles doivent être suivies, telles qu'elles ont été décrites ci-dessous [74] :

- A. Comme première étape, nous avons apporté la plante eucalyptus, qui est fraîche. La préparation de l'extrait de plante commence en pesant 20 g d'eucalyptus [51].
- B. Par la suite, la plante a été soigneusement nettoyée pour éliminer la poussière et la saleté grâce à de l'eau du robinet, puis de l'eau distillée, dans le but d'assurer la pureté de l'extrait [74].
- C. Suite au lavage de la plante, celle-ci est découpée en fragments afin de faciliter le processus d'extraction [51, 74].
- D. La masse de la plante préalablement pesée est placée dans un bécher vide, auquel on ajoute ensuite 80 ml d'eau distillée. Le mélange est placé sur une plaque chauffante et agité, tout en étant chauffé jusqu'à ce qu'il atteigne une température d'environ 60 °C. Il est recommandé de maintenir le composant de la plante à cette température spécifique sans dépasser la plage indiquée, et de le laisser reposer pendant environ 20 minutes afin d'assurer une extraction optimale [51].
- E. Après un laps de temps de 20 minutes, le mélange est retiré et soumis à une opération de filtration à l'aide d'un papier filtre [51], dans le but d'éliminer toute particule et d'obtenir une solution limpide.

Les étapes de cette préparation sont les suivant dans la figure II .2 :

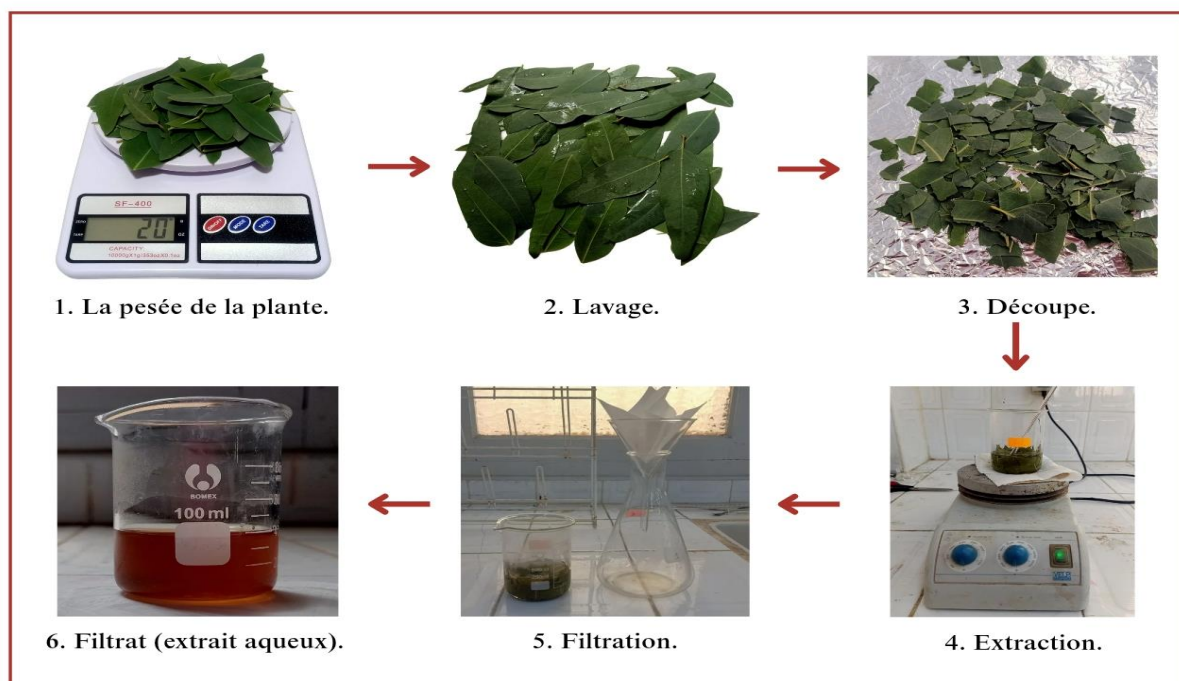


Figure II.2 : Protocole de préparation de l'extrait aqueux de plante l'eucalyptus.

II.4.2. Préparation de solution de sulfate de cuivre penta hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) :

Dans le but de préparer une solution aqueuse d'anhydride de sulfate de cuivre avec une concentration molaire de 0,1 M, on dissout 5,011 g de poudre de sulfate de cuivre bleu dans 270 ml d'eau distillée à température ambiante, tout en agitant magnétiquement jusqu'à dissolution complète de la poudre et l'obtention d'un mélange homogène [51].

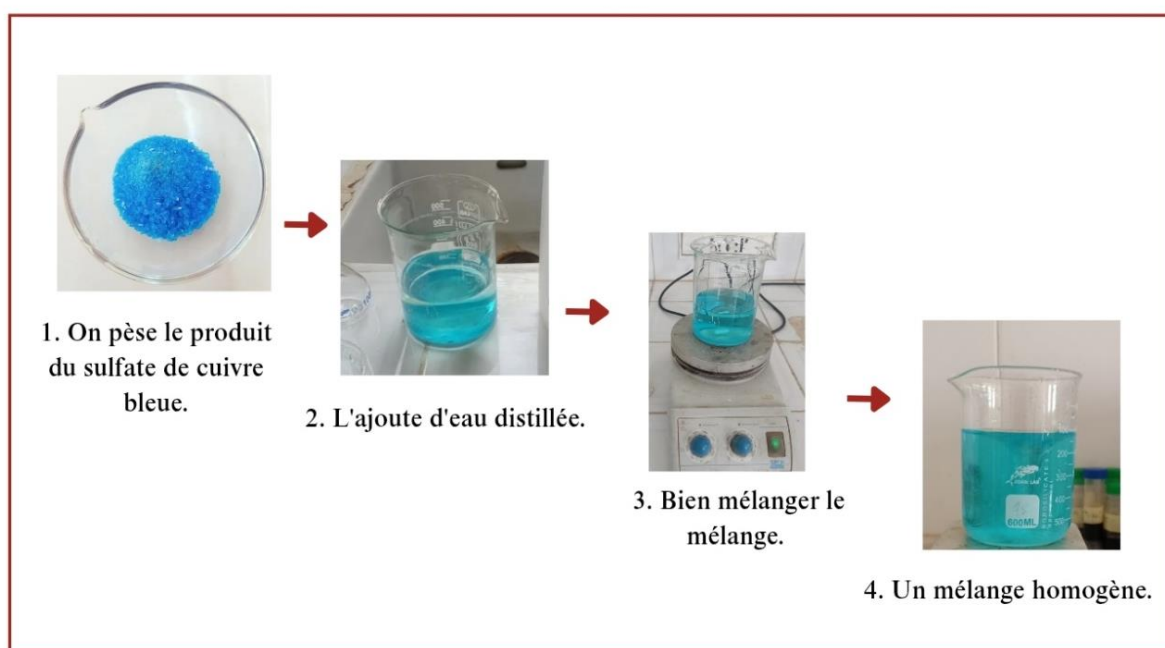


Figure II.3 : Procédure de préparation d'une solution de sulfate de cuivre.

Réactionnelle visant à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs), il est procédé au mélange de 30 ml d'extrait de plante eucalyptus avec une solution de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) préalablement préparée, en respectant la proportion suivante : pour chaque 10 ml d'extrait de plante, 90 ml de solution de sulfate de cuivre sont ajoutés. Ce mélange est ensuite soumis à une agitation magnétique continue pendant toute la durée de la réaction. Ensuite, elle est ajustée en utilisant une solution de NaOH préparée à l'avance à une concentration de 0,1 M pour calibrer la valeur du pH. La solution est ajoutée progressivement jusqu'à ce que le pH atteigne 11,5 [51].

La température du mélange réactionnel est maintenue à 60 °C pendant une durée de 20 minutes. En observant une transition de la couleur de la solution du bleu vers le vert.

La solution a été laissée en repos et refroidie pendant un laps de temps déterminé, avant de procéder à l'étape de centrifugation, lors de laquelle les nanoparticules sont concentrées par l'application d'une force centrifuge à 4000 tr/min pendant 9 minutes [51].

Le produit obtenu a été collecté et transféré dans un récipient en porcelaine, puis placé dans une étuve à une température pouvant atteindre 100 °C pendant 12 heures, ce qui a permis de produire la poudre de NPs-CuO [51]. Les étapes de synthèse des nanoparticules de CuO sont présentées de manière concise à travers les images illustrant le processus dans la figure II.4.

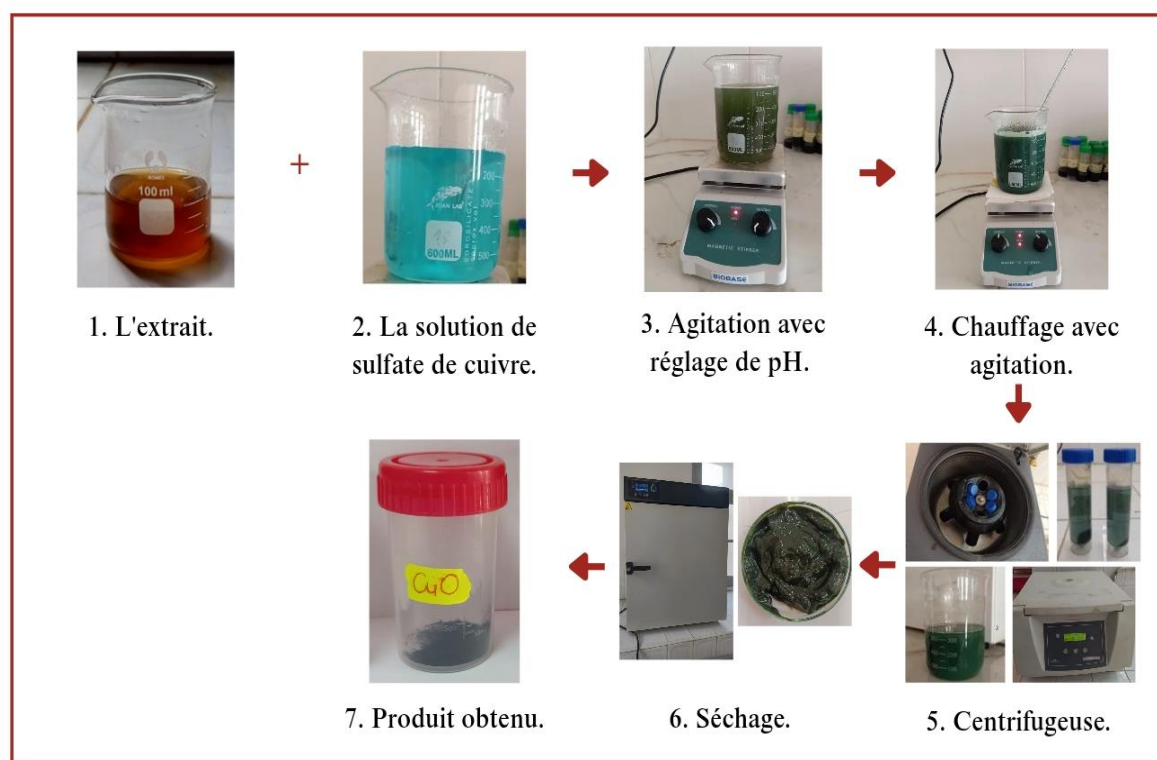


Figure II.4 : schéma illustrant Protocole d'élaboration de CuO (voie synthèse verte).

II.5. Préparation de biochar :

Pour la préparation du biochar, nous procédons de la manière suivante :

- A.** Lavage : Les feuilles d'eucalyptus ont été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer toute poussière ou impureté adhérente [75].
- B.** Séchage : Le processus de séchage des feuilles de l'eucalyptus a été effectué de manière manuelle grâce à du papier absorbant, suivi d'un séchage en étuve à une température de 100 °C pendant une durée de 12 heures [75].
- C.** Broyage : Le processus de broyage des noyaux a débuté par un broyage manuel suivi d'un broyage effectué à l'aide d'un broyeur électrique [76].
- D.** Carbonisation : Après le broyage, la carbonisation a été réalisée en plaçant 70 g de poudre d'eucalyptus dans un creuset en porcelaine, puis en le plaçant dans un four à moufle préchauffé à 700 °C [75]. Le matériau a été maintenu à cette température pendant 3 heures, ce qui a permis d'obtenir du biochar. Après ce processus, la masse de la plante a diminué pour atteindre 21,05 g.
- E.** Agitation : L'échantillon de biochar a été légèrement broyé dans un mortier afin de supprimer les granulés formés pendant le processus de pyrolyse. Par la suite, le biochar a été placé dans un bécher et a été mélangé avec 190 ml d'eau distillée, ainsi qu'avec 19 ml de HCl à une concentration de 0,01 M, tout en étant agité pendant 2 heures.
- F.** Lavage : Après l'agitation, le biochar est filtré à travers un papier filtre, puis il est rincé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée bouillie, suivi d'un rinçage à l'eau distillée froide, jusqu'à l'obtention d'une solution de lavage à pH neutre [75,76].
- G.** Séchage : Le processus de séchage consiste à exposer la poudre récupérée après le lavage, qui est initialement très humide, à une température de 100 °C dans une étuve pendant une durée de 24 heures [75,76]. Ensuite, cette poudre est stockée dans des flacons hermétiquement fermés pour assurer sa conservation [76].

Le processus de préparation de biochar à partir de la plante eucalyptus est présenté dans le diagramme présenté ci-après :

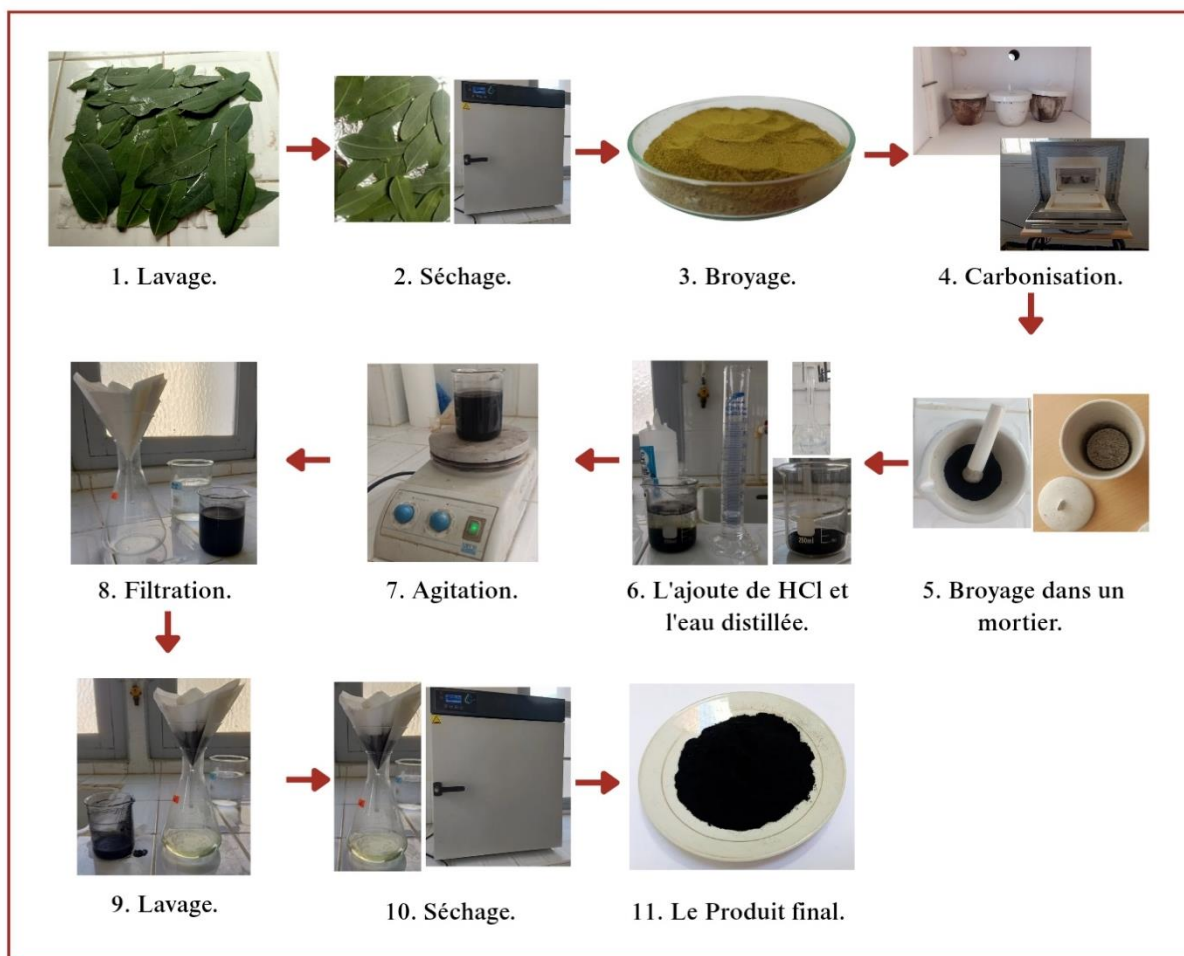


Figure II.5 : Etapes de préparation du biochar à partir de la plante Eucalyptus.

II.6. Méthode d'élaboration des composites :

La préparation des composites CuO/KL-Biochar comprend deux étapes principales :

- La première étape est un broyage des poudres d'oxyde de cuivre CuO obtenue et de biochar à différentes concentrations (10 %, 30 % et 50 %), dans un mortier avec l'ajout de quelques gouttes d'éthanol pendant 30 min.
- La deuxième étape est un séchage des bio-composites CuO/KL-biochar obtenus dans une étuve à 70 °C pendant 30 min, pour éliminer les traces d'éthanol.



Figure II.6 : les bio-composites CuO/KL-Biochar obtenus.

II.7. La préparation de la solution synthétique du colorant « Rhodamine B »:

II.7.1. Préparation de solution mère :

La préparation de la solution implique la dissolution de la quantité nécessaire de colorant dans de l'eau distillée.

Afin de préparer la solution mère du colorant à une concentration de $C_0 = 500$ mg/L. Afin d'accomplir cela, il convient d'ajouter 0,5 g de Rhodamine B (sous forme de poudre) dans une fiole jaugée de 1000 ml, puis de compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



Figure II.7 : La solution mère du colorant (Rhodamine B).

II.7.2. Préparation des solutions diluées :

Pour obtenir les solutions filles, nous avons fait appel à la règle de dilution de la solution mère suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

C_1 : Concentration de la solution mère (mg/l) ;

V_1 : Volume de la solution mère à prélever (l) ;

C_2 : Concentration de la solution fille (mg/l) ;

V_2 : Volume de la solution mère fille (l).



Figure II.8 : Les solutions filles du colorant (Rhodamine B).

La courbe d'étalonnage a été déterminée dans le domaine des concentrations du colorant allant de 0 à 5 mg/l.

Les mesures d'absorbance des solutions colorées sont effectuées à une longueur d'onde (λ_{max}) de 554 nm.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure II.9.

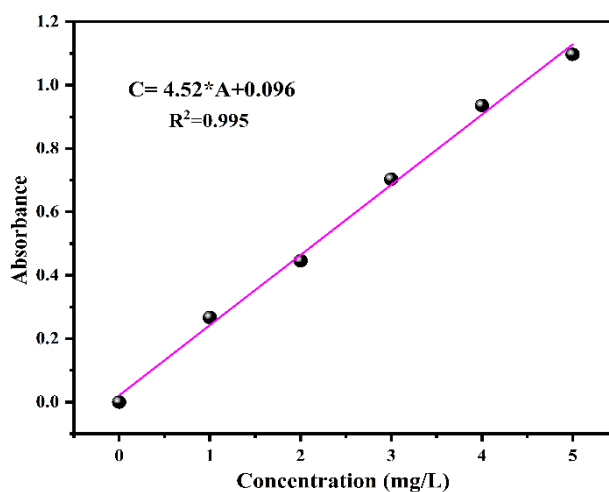


Figure II.9 : La courbe d'étalonnage.

II.8. Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B :

Dans cette section, nous étudions la décomposition photocatalytique hétérogène de la rhodamine B (RhB) en milieu aqueux, en employant d'une part les nanoparticules d'oxyde de cuivre (NPs-CuO) seules et, d'autre part, des composites élaborés à partir de CuO et de biochar (CuO/biochar). Ces matériaux composites ont été fabriqués grâce à différentes quantités de biochar ($x = 10 \%$, 30% et 50%) et ensuite exposés à une irradiation solaire afin d'étudier leur performance dans le processus de dégradation du colorant Rhodamine (RhB), en considérant divers paramètres expérimentaux.

II.8.1. Protocole expérimental :

Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur batch (figure II.10). Le réacteur est un cylindre double paroi pour garantir la stabilité du milieu réactionnel à température dans $20 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, par circulation d'un fluide caloporteur. Les échantillons de la rhodamine B (RhB) ont été soumis à une irradiation solaire contrôlée, et des prélèvements réguliers ont été effectués pour mesurer la concentration de la rhodamine B (RhB) résiduelle à $\lambda = 554 \text{ nm}$, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

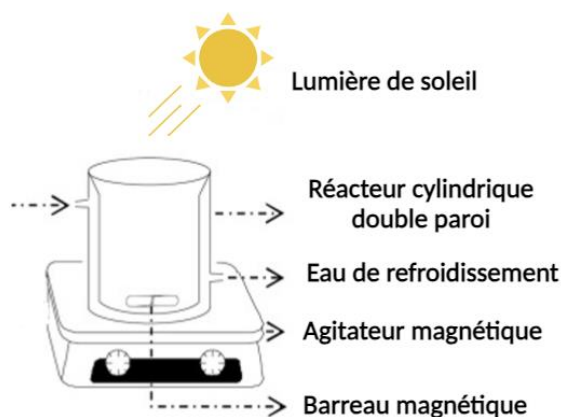


Figure II.10 : Réacteur Batch pour la dégradation photocatalytique [77].

Le taux de dégradation de RhB a été calculé selon l'équation (Eq II.1) :

$$R (\%) = 1 - \frac{C_t}{C_0} 100 \% \quad [78,79] \quad \text{Eq.II.1}$$

Où C_0 et C_t sont la concentration initiale et au temps t de RhB dans une solution aqueuse.

L'impact des divers paramètres expérimentaux sur le processus de dégradation photocatalytique de la Rhodamine B (RhB) en présence de nanoparticules de CuO et de composites CuO/KL-Biochar a été étudié. La performance photocatalytique des composites a été évaluée en mesurant la dégradation de la Rhodamine B (RhB) en solution aqueuse. Pour ce faire, 0,1 g de photocatalyseurs ont été dispersés dans un mélange contenant 100 ml de solution RhB avec une concentration initiale $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, dans un réacteur à double paroi. Les expériences de photocatalyse ont été menées sous agitation constante pendant l'exposition à la lumière. À des moments déterminés, des échantillons de 5 ml ont été extraits à l'aide d'une seringue et filtrés à travers une membrane de $0,22 \mu\text{m}$ afin d'éliminer le photocatalyseur solide. La concentration restante de RhB dans la solution a été mesurée à une longueur d'onde de 554 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. Les variables analysées comprennent l'énergie de bande interdite, la cinétique de dégradation, la concentration initiale de RhB, ainsi que l'influence des espèces réactives (scavengers). Ces paramètres revêtent une importance capitale dans l'efficacité globale des processus photocatalytiques.

II.9. Conclusion :

Ce chapitre a présenté de manière détaillée les étapes clés de la mise en œuvre des expériences. Par ailleurs, les diverses méthodes La production de produits tels que le CuO, le biochar et les composites sont décrites en détail.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous étudions la décomposition photocatalytique de la Rhodamine (RhB) grâce à des composites contenant des NPs de CuO et du KL-Biochar élaboré à partir de l'Eucalyptus sous l'effet de la lumière solaire. Les composites CuO/KL-Biochar (x) ont été synthétisés en utilisant différentes proportions de x, à savoir 10 %, 30 % et 50 %. L'impact de la durée de contact sur l'efficacité de dégradation de la RhB, en particulier sur sa cinétique de dégradation, a été examiné dans notre étude. Le but de cette étude est d'approfondir notre connaissance de la photocatalyse et de maximiser l'efficacité des composites en vue de leur déploiement à grande échelle dans le domaine du traitement des eaux usées.

III.2.Caractérisation de CuO NPs et composite CuO/KL-Biochar :

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) de CuO NPs et de composite CuO/KL-Biochar 50% :

III.2.1.1.DRX de CuO NPs :

L'analyse DRX est présentée dans la Figure III.1 pour illustrer les propriétés cristallines du CuO NPs, à l'aide de l'instrument de type D8 Advance Bruker. Les pics de diffraction du CuO NPs est conforme à la phase d'oxyde de cuivre Monoclinic CuO [80,81], telle que répertoriée dans les bases de données ICSD N° 98-062-8614. L'échantillon de CuO NPs, synthétisé par la méthode verte à température (500 °C), présente des pics nets et bien définis, témoignant d'une cristallisation excellente, confirmée par la présence de pics aigus et intenses, cela indique le succès du processus de préparation du CuO NPS. Les pics de diffraction d'autres impuretés n'ont pas été détectés. Cela prouve que les pics observés dans le spectre DRX ne concernaient que l'oxyde de cuivre CuO.

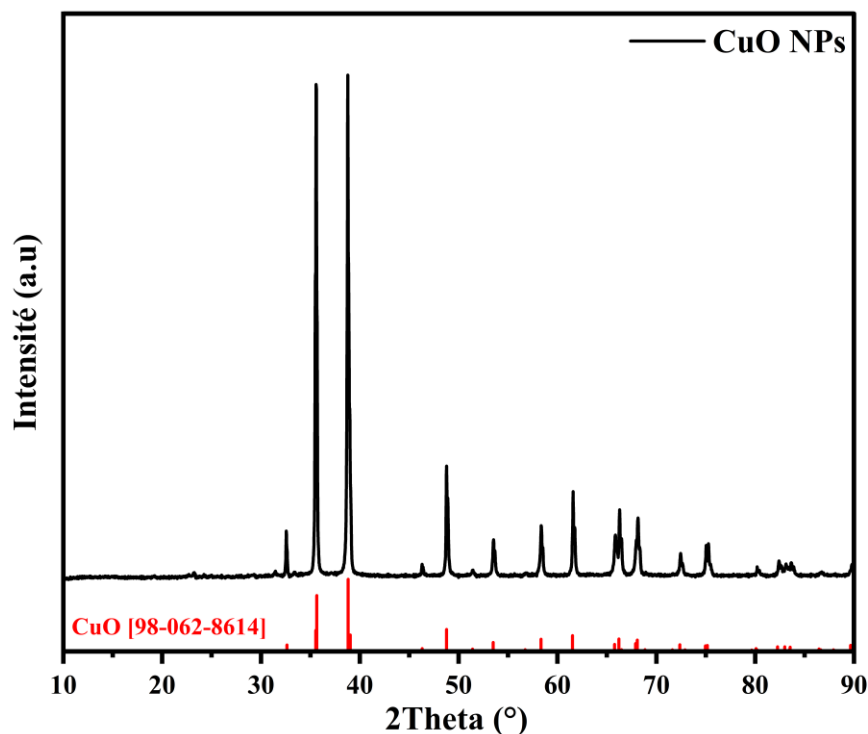


Figure III.1. DRX du CuO NPs .

III.2.1.2.DRX de KL-Biochar et CuO/KL-Biochar 50 % composite :

Tous Les pics de diffraction du KL-Biochar sont conformes à la phase calcite CaCO_3 , dans les bases de données COD N° 96-901-6707. Dans le composite CuO/KL-Biochar 50 %, la présence de CuO avec des pics caractéristiques aux angles 2θ de 32.61° , 35.61° , 38.82° , 48.81° , 53.56° , 58.42° , 61.62° , 66.29° , 68.17° , 75.21° , 80.40° en accord avec les données de diffraction ICSD N° 98-062-8614. La présence des pics de Calcite dans angles 2θ 29.51° . Ces pics sont clairement visible dans le composite CuO/KL-Biochar 50 %, indiquant une interaction plus forte entre le KL-Biochar et le CuO NPs dans cette composition. Ce phénomène peut être attribué à l'utilisation de l'éthanol dans le processus de préparation [82], favorise une meilleure contact remarquable entre les phases CuO NPs et KL-Biochar, cela permet d'améliorer l'intégration des deux matériaux.

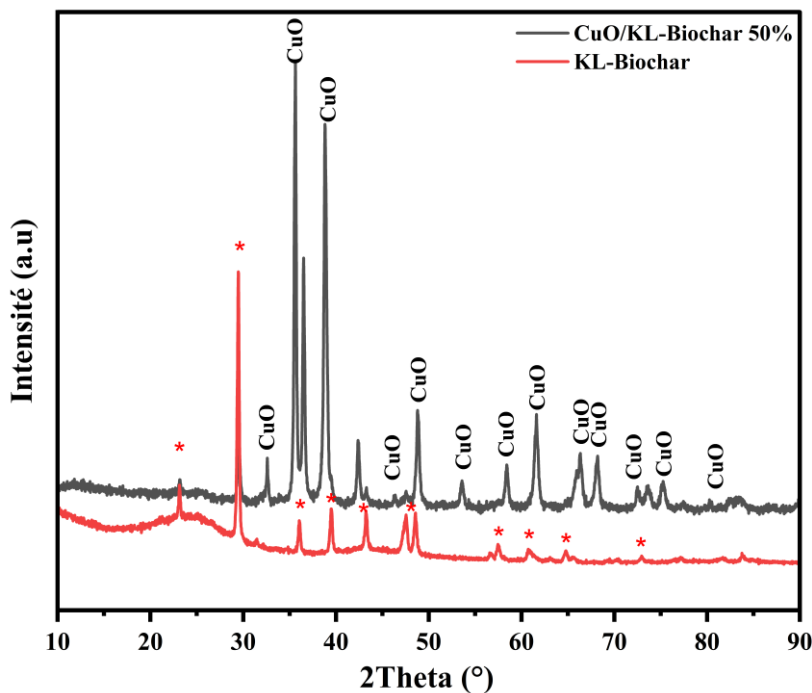


Figure III.2. DRX du Biochar et CuO/KL-Biochar composite.

III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de CuO NPs, KL-Biochar, et de composite CuO/KL-Biochar 50 % :

La Figure III.3 présente le spectre FTIR des CuO NP, KL-Biochar, et CuO/KL-Biochar 50%, enregistré dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} , en utilisant le spectroscopie infrarouge (FTIR) de type Agilent Cary 630. Les résultats obtenus mettent en évidence les différents groupements fonctionnels présents.

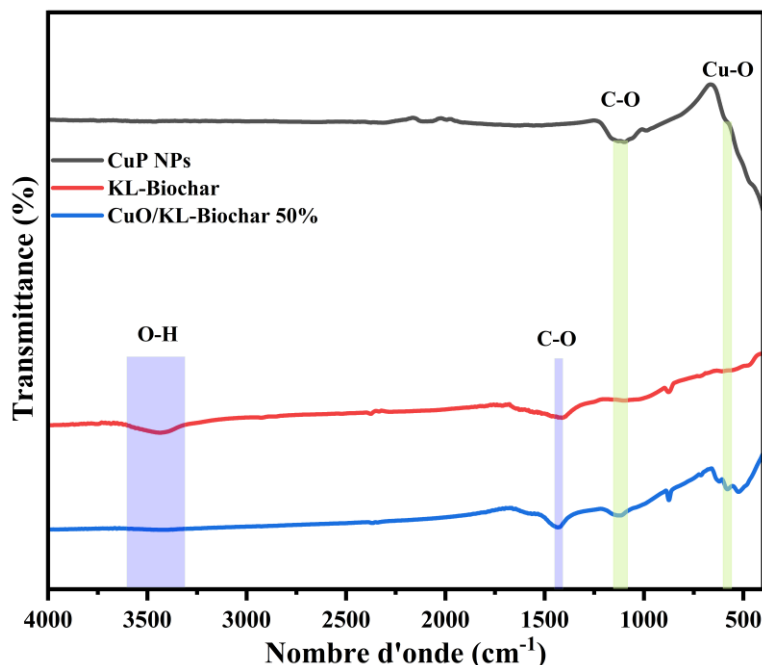


Figure III.3. Analyse de FTIR de CuO NPs, KL-Biochar, et CuO/KL-Biochar.

La présence de la phase Oxyde de cuivre CuO a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), comme illustré à la Figure III.3 les bandes de vibrations inférieures à 1000 cm^{-1} sont dues aux vibrations interatomiques qui résultent des oxydes métalliques. Les pics significatifs observés à 1435 cm^{-1} , 3429 cm^{-1} témoignent des vibrations asymétriques du C-O, et les groupements hydroxyles O-H respectivement, dans Biochar et le composite CuO/KL-Biochar 50%. Le pic significatifs observés à 573 cm^{-1} attribués à la flexion et à l'étirement des molécules de CuO [83,84].

III.3.Dégradation Photocatalytique de la Rhodamine B par CuO NPs et les composites CuO/KL-Biochar :

III.3.1. Effet de la cinétique de dégradation photocatalytique :

La dégradation de la Rhodamine B (RhB) en solution aqueuse, à une concentration initiale de 5 mg/L , a été étudiée en utilisant une masse de catalyseur de $0,1\text{ g}$. Avant l'irradiation solaire, on a procédé à une adsorption dans l'obscurité pendant 10 minutes pour évaluer la quantité de RhB adsorbée sur les composites. Il est essentiel de réaliser cette étape car elle permet de distinguer l'effet d'adsorption du véritable processus photocatalytique. Après 180 minutes d'irradiation

solaire, les taux de dégradation obtenus étaient de 75% pour le CuO NPS , 84% pour CuO/KL-Biochar 10% et 85.5% pour CuO/KL-Biochar 30%, et 92.5% pour CuO/KL-Biochar 50% (voir Figure III.4 et Figure III.5). L'échantillon CuO/KL-Biochar 50% , a montré un taux de dégradation elever de 92.5% après 180 minutes, indiquant une efficacité photocatalytique significativement supérieure.

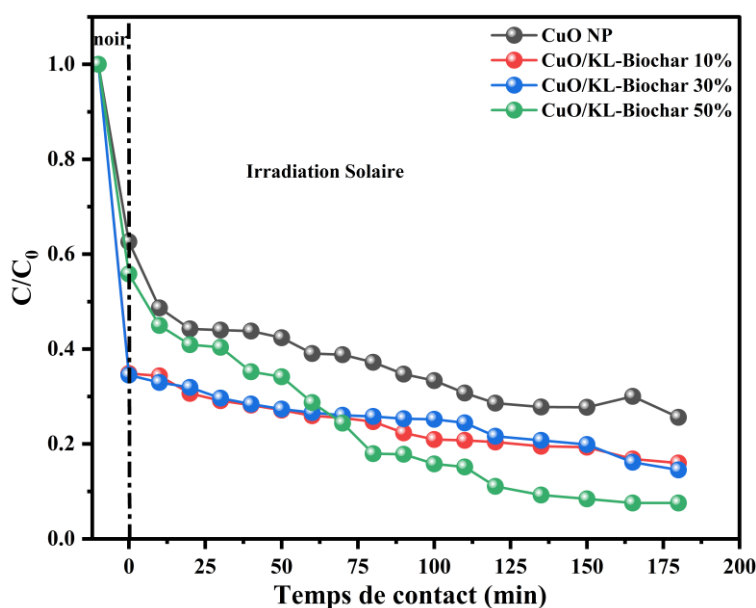


Figure III.4. L'effet du temps de contact sur la dégradation photocatalytique de RhB.

Cette découverte indique que l'augmentation du ratio KL-biochar améliore considérablement la vitesse et l'efficacité du processus photocatalytique, probablement en raison de la création d'hétérojonctions qui facilitent une séparation efficace des charges tout en limitant la recombinaison des électrons et des trous, s'alignant ainsi sur les modèles cinétiques documentés dans la littérature existante [85].

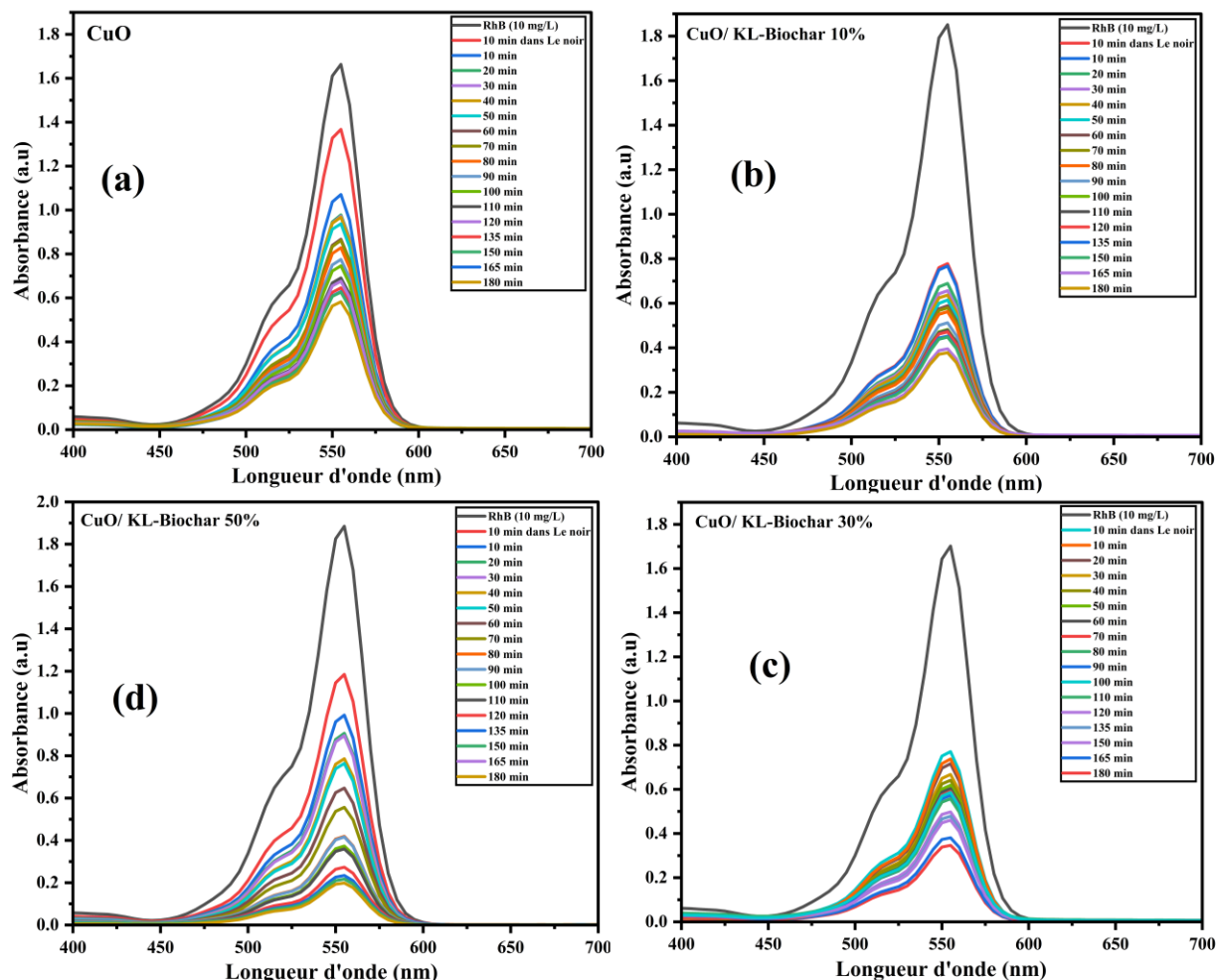


Figure III.5. (a-d) les spectres Uv-Visible de la dégradation photocatalytique de RhB.

III.3.2. L'étude cinétique de dégradation du RhB :

La cinétique de la dégradation photocatalytique de la RhB a été modélisée selon un modèle de pseudo-premier ordre, basé sur l'équation $-\ln C_t/C_0 = kt$, Où k est la constante apparente de vitesse de réaction, C_0 la concentration initiale de RhB, et C_t la concentration à un temps donné t [86], comme illustré en Figure III.6.

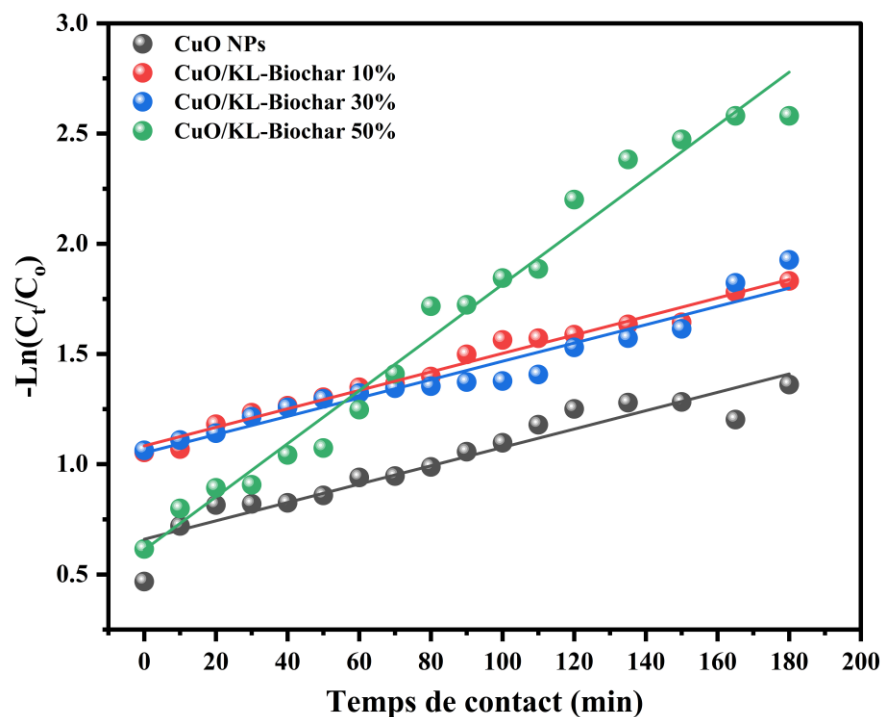


Figure III.6 Linéaires de pseudo-premier ordre.

Tableau III.1 : Les résultats des constantes de model Linéaires pseudo-premier ordre de la dégradation photocatalytique de RhB.

	CuO NPs	CuO/KL-Biochar 10%	CuO/KL-Biochar 30%	CuO/KL-Biochar 50%
R²	0.90	0.98	0.93	0.97
K min⁻¹	0.00416	0.00419	0.00415	0.01204

L'incorporation de KL-Biochar dans les semiconducteur à base d'oxyde de cuivre améliore considérablement la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B. Au fur et à mesure que la concentration du biochar augmente, l'interaction entre le KL-Biochar et CuO NPs s'améliore, conduisant à une surface accrue et à une meilleure absorption de la lumière solaire. Cet effet synergique facilite la séparation et le transfert de charge plus efficaces, qui sont cruciaux pour le processus photocatalytique.

En conséquence, la constante de taux (K) dans le modèle cinétique du pseudo premier ordre comme illustre dans Tableau III.1, représentée par l'équation ($-\ln(C_t/C_0) = Kt$), montre une augmentation marquée. Cela indique une dégradation plus rapide de la Rhodamine B lorsque le KL-Biochar est présent, démontrant son efficacité dans l'optimisation des processus de traitement photocatalytique. Les résultats suggèrent que l'optimisation de la teneur en KL-Biochar dans les photocatalyseurs à base d'oxyde de cuivre CuO NPs peut améliorer considérablement l'efficacité de la dégradation des colorants dans les applications d'assainissement environnemental.

III.4. Conclusion :

En conclusion, l'utilisation de méthodes de synthèse verte pour la production d'oxyde de cuivre CuO NPs, combinée à l'incorporation de KL-Biochar, améliore significativement la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B. Les résultats démontrent que le composite CuO/KL-Biochar améliore non seulement l'efficacité de la dégradation mais accélérer également la dégradation. Cette amélioration est attribuée aux effets synergiques entre le KL-Biochar et CuO NPs, qui se traduisent par une surface améliorée, une meilleure absorption de la lumière et une séparation et un transfert plus efficaces des charges.



Conclusion Générale



Conclusion Générale

Les rejets industriels qui polluent les eaux représentent l'un des enjeux environnementaux de premier plan auxquels plusieurs pays font face, en raison des dommages qu'ils infligent à l'environnement.

Pour atténuer ces effets, diverses technologies de purification des eaux usées ont été mises au point. Parmi elles, la méthode de photocatalyse se distingue comme une approche innovante et durable pour traiter la pollution aquatique, en particulier celle engendrée par les colorants industriels. Elle favorise la décomposition efficace des composés organiques sans générer de sous-produits nuisibles. L'objectif de cette étude est d'analyser le mécanisme de dégradation photocatalytique du colorant Rhodamine B en utilisant un biocatalyseur préparé à partir de la plante Eucalyptus. Ce biocatalyseur est constitué d'un matériau composite combinant de l'oxyde de cuivre (CuO) et du biochar. L'efficacité de l'oxyde de cuivre dans la dégradation des molécules organiques est bien établie, tandis que le biochar est réputé pour son aptitude à adsorber diverses molécules, ainsi que pour son utilisation en tant que support catalytique en raison de sa grande surface spécifique. Le but de ce travail est d'évaluer l'efficacité de ce matériau composite dans l'élimination du colorant spécifique.

Dans cette étude, nous avons initialement synthétisé des composés de CuO purs en employant une méthode verte, laquelle se caractérise par son respect de l'environnement et son faible coût. La présence de CuO a été validée à l'aide du spectre infrarouge (FTIR). En outre, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé la structure monoclinique du matériau, laquelle confère des propriétés cristallines favorisant l'élimination efficace du colorant.

Par ailleurs, le biochar a été produit par pyrolyse, un procédé de décomposition de la biomasse organique par la chaleur en l'absence d'oxygène. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence de carbonate de calcium (CaCO_3), ce qui pourrait influencer l'activité photocatalytique. Ensuite le CuO et le biochar ont été mélangés pour créer des biocomposites en utilisant diverses proportions. Plusieurs expériences ont été menées pour évaluer l'efficacité du matériau dans le processus de photocatalyse. L'examen global des résultats a révélé une efficacité significative dans l'élimination de la Rhodamine B, soulignant l'influence positive de la structure du CuO et des propriétés des biochars employés.

Conclusion Générale

D'après l'analyse UV-visible réussie des échantillons ayant traversé le processus de photocatalyse, la technique employée peut être perçue comme une stratégie efficace pour épurer les eaux colorées.

En conséquence, Cette étude établit les bases pour de futures recherches visant à évaluer l'efficacité de ces matériaux composites dans le traitement des eaux industrielles. Ces travaux pourraient ainsi améliorer les performances sur le terrain et enrichir les connaissances dans le domaine du traitement des eaux provenant des rejets industriels.

Références Bibliographiques :

- [1]. Rangabhashiyam, S., Anu, N., & Selvaraju, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 629-641.(2013).
- [2]. Deroues Chaima. traitement d'un rejet liquide de l'industrie du textile par coagulation-floculation, adsorption et par combinaison des deux techniques. mémoire de master. université mohamed khider –Biskra. (2023-2024).
- [3]. Djellabi Ridha. contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels doctoral dissertation. thèse de doctorat. université badji mokhtar. (2015).
- [4]. Saidi Fatima Zahra. élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. thèse de doctorat. université abou-bekr belkaid - Tlemcen. (2021).
- [5]. Sbai, G., Oukili, K., & Loukili, M. étude de la dégradation des colorants de textile application sur le bleu de méthylène [study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]. *International journal of innovation and applied studies*, 16(2), 272. (2016).
- [6]. Karima Madoui. étude des propriétés photophysiques de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en présence d'un colorant et son application. thèse de doctorat. université ferhat abbas– Sétif 1. (2019).
- [7]. El Bey Abdelmadjid . étude et modilisation de l'adsorption competitive. thèse de doctorat. université yahia farès de Médéa. (2021).
- [8]. R. Mazouz. valorisation de laitier granulé d'arcelor- mittal (Algérie) pour l'adsorption d'un colorant cationique à partir d'une solution aqueuse en mode dynamique. thèse de doctorat. université badji mokhtar-Annaba. (2016).
- [9]. Goudjil Sarah. possibilité d'élimination des colorants par coagulation-floculation. Effet des paramètres réactionnels. thèse de doctorat. université mohamed khider. (2023).
- [10]. Cherdoud Firouz. élaboration, caractérisation et application de nouveaux types de carbones activés pour l'élimination de polluants. thèse de doctorat. université mohamed boudiaf de M'sila. (2023/2024).

- [11]. Amina Bakhtiar. élaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse. thèse de doctorat. université de lille Français. (2022).
- [12]. Bouazza Faiza. dsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose. thèse de doctorat. université abou-bekr belkaid – TLEMCEEN. (2019).
- [13].<https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRPydVc8W3qdmCMg4p8EKAhEppDPAdfD5qBVA&s> .Le jeudi 01 mai 2025,11:06.
- [14]. Bounaas Meryem. rétention de composés organiques toxiques par des biosorbants en batch: étude expérimentale et modélisation. thèse de doctorat .université ferhat abbas – Sétif 1. (2020).
- [15].<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0b/Xanthen.svg/1200px-Xanthen.svg.png> .Le vendredi 23 mai 2025,00:18.
- [16]. Zamouche Meriem. étude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants. thèse de doctorat .université de Constantine 3. (2016).
- [17]. <https://cpimg.tistatic.com/10463340/b/6/Basic-Rhodamine-Dyes.png> . Le jeudi 01 mai 2025,10:21.
- [18]. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Rhodamine_B.svg. Le jeudi 12 juin 2025,18:13.
- [19]. Lacombe, S., Tran-Thi, T., Guillard, C., Herrmann, J., Keller-Spitzer, V., Keller, N., ... & Robert, D. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. Actualité chimique, 308, 79. (2007).
- [20]. Nassima Laid. étude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène: modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences. these de doctorat. universite mentouri-Constantine. (2017).
- [21]. Djouadi Lila. préparation des nanocomposites à base de TiO₂ montmorillonite dopés par bismuth et soufre : etude de leur activité photocatalytique. thèse de doctorat. université de Blida 1. (2019).

- [22]. Diane Rawach. photocatalyseurs hétérogènes à base de nitrure de titane plasmonique pour le photoclivage de l'eau. memoire de master. université de sherbrooke. (2020).
- [23]. Zhu, S. ; Wang, D. Photocatalysis : Basic Principales, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. Adv. Energy Mater. 7 (23), 1–24. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>. (2017).
- [24]. Chenchana Asma. synthese et caracterisation des nanoparticules à base de cobalt et de titanium : application pour la photodegradation des polluants organiques. thèse de doctorat. université 8 mai 1945 Guelma. (2019).
- [25]. Samia Saaïdia. degradation d'un colorant cationique par photocatalyse, electro-oxydation et leur couplage. thèse de doctorat. université badji mokhtar- Annaba. (2018).
- [26]. Zahira Sara Zeghouane. élaboration d'un photocatalyseur à base de Cu₂O pour la production d'hydrogène. Mémoire de Master. Université Houari Boumediene. (2023).
- [27]. Badaoui Mohamed. étude de l'activite photocatalytique des catalyseurs bi₂O₃ et wo₃ synthetises vis-a-vis la degradation de l'orange ii et du phenol. thèse de doctorat. université djillali liabes Sidi Bel Abbes. (2018).
- [28]. Sarah Bouhadoun. synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. thèse de doctorat de l'universite paris-saclay, preparee a "universite paris-sud". (2015).
- [29]. <https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQIJNopDqS0zd3tSvd5cYfKPnoVvaBoqSzy2A&s>. Le jeudi 04 avril 2025, 20 :00.
- [30]. Imane Benchenaa. contribution des caracterisations photocatalytiques et de l'analyse de surface pour l'application de proprietes photocatalytiques en surface de substrats organiques (textiles et papiers). thèse de doctorat. l'universite de lyon delivree par l'universite claudes bernard lyon 1. (2014).
- [31]. Kamel Atamnia. synthese par voie sol-gel et caracterisation des gels d'oxydes de titane (tio₂) nanostructures : applications en photocatalyse. thèse de doctorat universite 8 mai 1945 Guelma. (2018).
- [32]. Chebli Derradji. traitement des eaux usees industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procede integre couplant un procede d'oxydation avancee et un traitement biologique. thèse de doctorat. université ferhat abbas. (2012).

- [33]. Alex Manuel Jimenez Romero. nanoparticules a base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. thèse de doctorat. université Paris-sud. (2013).
- [34]. Khellaf Noureddine. synthese par voie sol-gel et caracterisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ vis-a-vis de la production d'hydrogene et d'oxygene. thèse de doctorat. université ferhat abbas Setif-1. (2018).
- [35]. Hamidi Nawel. Kacem Meriem. dégradation photocatalytique de la rhodamine b en milieu heterogene. mémoire de master. université abou bakr belkaid – Tlemcen. (2017).
- [36]. Karima Gahfif. influence de la concentration en oxytetracycline sur l'efficacite de la photocatalyse memoire de master. école nationale polytechnique. (2017).
- [37]. Sihem Helali. application de la photocatalyse pour la degradation des polluants chimiques et bacteriologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumiere naturelle ou artificielle (uv-a /uv-b). these de doctorat. universite claudes bernard - lyon i,. Français. (2012).
- [38]. Benalioua bahia. contribution a l'etude de l'elimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse. these de doctorat. universite abdelhamid ibn badis mostaganem.
- [39]. Abi-hourira roqiya. Elkeyal wassila. etude de la degradation du phenol par l'utilisation de l'oxyde de manganese de formule MnO_2 . mémoire de master. université d'Adrar. (2017).
- [40]. Kouadri Moulay Rachid. application des oxydes métalliques dans la distillation solaire. thèse de doctorat. université kasdi merbah Ouargla. (2021).
- [41]. Abdelmoumene Walid. preparation, caracterisation des nanoparticules de cuivre. mémoire de master. université de Guelma. (2012).
- [42]. Mahboub sara. biosynthese et application des nanoparticules (ag, cuo et zno) a partir des plantes sahariennes. thèse de doctorat. université kasdi marbah Ouargla. (2023).
- [43]. Bentardjallah Dalila. Hattabi Khedidja. élaboration des particules d'oxyde de cuivre cuo et caracterisation. memoire de master. universite ibn khaldoun – Tiaret. (2020).
- [44]. Amina Naidji. Sara Merakchi. élaboration et caracterisation des couches minces d'oxyde de cuivre. mémoire de master. université mohamed el bachir elibrahimi –Bordj Bou. (2021).

- [45]. Tahri Kaoutar. Kiouas Hadjer. preparation, caracterisation et application d'un nanomateriau a base d'oxyde de cuivre cuo. mémoire de master. université de Ghardaïa. (2023/2024).
- [46]. Absike hanan. étude théorique et expérimentale des proprietes electroniques, optiques et thermoelectriques d'oxyde de cuivre cuo. thèse de doctorat. université mohammed V –rabat- (2018/2019).
- [47]. https://www.peterlavem.fr/17278-square_large_default/oxyde-de-cuivre-noir.jpg. Le lundi 05 Mai 2025,10 :15.
- [48].https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQUJPuQqzzp44A0xPpfXU5F8tf_A89EEocnkg&as. Le lundi 05 Mai 2025,12 :15.
- [49]. Hachemi Koucia Mobarka & Haddar Nawel. l'influence du temps de depots sur les proprietes des couches minces de cuo elaborees par spray pneumatique. Mémoire de master. université mohamed khider de Biskra. (2020).
- [50]. P. Rastogi, Poonam Negi, Rawat, B., & Naveen Chandra Joshi. green route synthesis of copper oxide (cuo) nanoparticles for the degradation of commercial dyes using vicia faba leaf extract. malaysian journal of science, 43(3), 22–29. <https://doi.org/10.22452/mjs.vol43no3.3>. (2024).
- [51]. Houichiti Nadjet. synthese et caracterisation des nanoparticules d'oxyde de cuivre a partir d'un extrait de plante (pelargonium graveolens). mémoire de master. université de Ghardaia. (2023/2024).
- [52]. Cherbi Aicha- Lamouri Khadidja. étude de l'effet du biochar des boues residuaires sur la qualite physique du sol sableux (region de Ouargla). mémoire de master. université kasdi merbah – Ouargla. (2022).
- [53]. Bachir Said. (2024). élaboration des nanostructures en couches minces a base de zn-feldhs. thèse de doctorat. université kasdi merbah Ouargla.
- [54].<https://www.shutterstock.com/image-vector/biochar-syngas-oil-production-by-260nw-2053877981.jpg>., Le samedi 19/04/2025,12:49.
- [55]. Catherine Elizabeth Brewer. biochar characterization and engineering. doctoral thesis. iowa state university. (2012).

- [56]. https://media.springernature.com/lw685/springerstatic/image/art%3A10.1007%2Fs13762-020-03060-w/MediaObjects/13762_2020_3060_Fig1_HTML.jpg . Le jeudi 01 mai 2025, 10:43.
- [57]. Elagrari lyna khadidja, sali amira. preparation des oxydes metalliques sur un biochar application au traitement des eaux. mémoire de master. universite saad dahlab, Blida 1.(2023 / 2024).
- [58]. Lehmann, J., & Joseph, S. biochar for environmental management : an introduction. in biochar for environmental management (pp. 1-13). routledge. (2015).
- [59]. https://aile.asso.fr/wp-content/uploads/2020/11/Sheme_biochar-applications.png .Le jeudi 01 mai 2025,11:00.
- [60]. Khinech, S., & Negoudi, H. etude de comportement mecanique des composites biosources. (2015).
- [61]. Chebbi Meriem. valorisation des materiaux locaux pour l'elimination des produits pharmaceutiques par procedes physico-chimiques de traitement. thèse de doctorat. université mohamed khider-Biskra. (2024).
- [62]. Ayman Altaweel. synthese de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-decharge micro-ondes a pression atmospherique. thèse de doctorat. docteur de l'universite de LORRAINE. (2014).
- [63]. <https://fr-academic.com/pictures/frwiki/67/Copper%28II%29-sulfate-unit-cell-3Dballs.png>. Le vendredi 02 mai 2025,14:34.
- [64]. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/63/Sodium-hydroxide-crystal-3DvdW.png>. Le vendredi 02 mai 2025,14:47.
- [65]. https://p.turbosquid.com/tstthumb/RB/gIsa8e/Njr8oKVo/hydrochloricacid/png/1562749118/600x600/turn_fit_q87/ce837dd9ad02327da98873d8c4bda2f60c0503f6/hydrochloricacid-3.jpg. Le vendredi 02 mai 2025,15:08.
- [66]. https://www.shutterstock.com/shutterstock/photos/1022354647/display_1500/stock-photo-molecular-structure-of-rhodamine-b-highly-fluorescent-compund-1022354647.jpg.Le vendredi 02 mai 2025,15:15.

- [67]. <https://c8.alamy.com/compfr/dgg0xb/l-ethanol-etoh-alcool-ethylique-la-structure-chimique-d-une-molecule-isolee-l-ethanol-est-le-principal-composant-psychoactif-de-boissons-dgg0xb.jpg>. Le vendredi 02 mai 2025,15:23.
- [68]. https://www.atamanchemicals.com/hydrochloric-acid_u26272/?lang=FR. Le mardi 06 mai 2025,11:54 .
- [69]. Lasgaa Asma. Rezgui Cheima. effet antifongique des composants majoritaires d'huile essentielle de la plante eucalyptus. memoire de master. universite de Ghardaïa. (2020/2021).
- [70]. Khelif ouarda. Bourahla nour elhouda. Halfaya amira. étude de l'effet antibacterien de l'huile essentielle d'une plante medicinale (eucalyptus camaldulensis). mémoire de master. université de larbi tebessi -Tebessa- (2020).
- [71]. Bouakaz Youcef. pouvoir in vitro d'huiles essentielles de la plante medicinale : l'eucalyptus globuleux, dans le traitement des infections bacteriennes. memoire de master. université ibn-khaldoun - TIARET- (2022).
- [72]. <https://cdn.alweb.com/thumbs/planting/article/fit710x532/%D8%A3%D9%86%D9%88%D8%A7%D8%B9-%D8%B4%D8%AC%D8%B1%D8%A9-%D8%A7%D9%84%D9%83%D8%A7%D9%84%D9%8A%D8%AA%D9%88%D8%B3.jpg>. Le vendredi 02 mai 2025,17:29.
- [73]. Djebbari hala. Barki dhikra. Boumaagouda selma. étude de l'effet antibacterien de l'huile essentielle de deux plantes medicinales (rosmarinus officinalis et eucalyptus camaldulensis). memoire de master. universite de larbi tebessi –Tébessa-(2021).
- [74]. Mimouni Abdelmalek, Kellou Kacem. synthese et caracterisation des nanoparticules d'oxyde de zinc et leur application sur la photodegradation d'oxalate vert de malachite. memoire de master. université de Ghardaïa.(2024).
- [75]. Khaizar Amani. l'etude de l'adsorption du paracetamol sur un biochar synthetise a partir un dechet agricole (fibre de palmier). mémoire de master. université mohamed khider de Biskra. (2022).
- [76]. BETTAYEB AMINA NERMINE. élimination d'un colorant cationique(gv) par adsorption sur un biochar synthetise a partir des noyaux de lilas perse. mémoire de master. université mohamed khider de Biskra. (2022).

- [77]. Zheng. Y, Li. C, Meng. X, Zhang, Z. A conjugated composite of α -Fe₂O₃ and BiOBr with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 16-28. (2016).
- [78]. Zhou. Q, et al. In-situ constructed 2D/2D ZnIn₂S₄/Bi₄Ti₃O₁₂ S-scheme heterojunction for degradation of tetracycline: Performance and mechanism insights. *Journal of Hazardous Materials*, **438** : p. 129438. (2022).
- [79]. Zhang. H, et al. Fabrication of amorphous carbon-based zinc oxide for efficient capture of intact *Microcystis aeruginosa*: Lysis in sedimentation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(6) : p. 108793. (2022).
- [80]. Karthikeyan N, Narayanan V, Stephen A. Synthesis and characterization of coupled ZnO/Ag/CuO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dye under UV irradiation. *Int J Inn Res Sci Eng* ;2 :74-79 ; 2014.
- [81]. Mehr ES, Sorbiun M, Ramazani A, Fardood ST. Plant-mediated synthesis of zinc oxide and copper oxide nanopar-ticles by using *ferulago angulata* (schlecht) boiss extract and comparison of their photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. *J Mater Sci: MaterElectron.* ;29(2) :1333-1340. (2018).
- [82]. Ou, Y., Shi, J., Yan, Q., Li, C., & Zheng, Y. Ethanol-assisted molten salt synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇ with enhanced visible light photocatalytic performance. *Inorganic Chemistry Communications*, 133, 108867. (2021).
- [83]. Shanmugam, S. K., Arivendan, A., Govindan Selvamani, S., Dheivasigamani, T., Sundaresan, T. K., & Ali, S. Characterization and Heat Transfer Assessment of CuO-Based Nanofluid Prepared through a Green Synthesis Process. *Ceramics*, 6(4), 1926-1936. (2023).
- [84]. Moreno-Samaniego, M., Villagomez-Herrera, J., Dalgo-Flores, V., & Sánchez-Moreno, H. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Eucalyptus globulus* extract with effective bactericidal activity for river water treatment. *Results in Engineering*, 24, 103441. (2024).
- [85]. R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42, 2–14, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>. (2016).

[86]. Menasra. H, et al. Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc and Tungsten Co-Doped Barium Titanate Perovskite for Methylene Blue Degradation under Solar Irradiation. Journal of the Chemical Society of Pakistan, **46**(330). (2024).

ملحق القرار رقم: 933 المؤرخ في: 20 جويلية 2016
الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

مؤسسة التعليم العالي:

نموذج التصريح الشرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث

أنا الممضي أدناه،

السيد:..... السيد:..... السيدة:..... الصفة: طالب، أستاذ/باحث، باحث دائم:..... طالمة:.....
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2061.070.88 والصادرة بتاريخ 13...10...2020...
المسجل بكلية العلوم والتكنولوجيا... قسم... منب... منب... منب...
و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة
دكتوراه)، عنوانها:.....
Application de la photo-catalyse pour la dégradation
du colorant.....

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات
المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 17...06...2025

إمضاء المعني

Lesane

بكرة في: 2026 / 06 / 17

جامعة محمد خيضر - بكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الكيمياء الصناعية

إذن بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

أنا الممضي أسفله الأستاذ: رحاوي حسان

الرتبة: أستاذ مساعد

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطالب (ة): لسود لينا

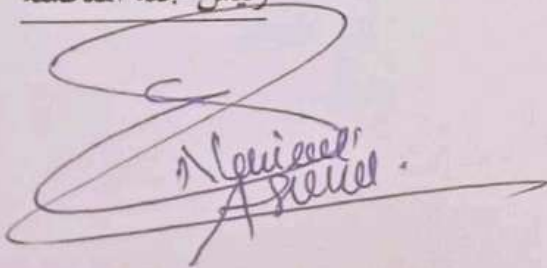
الشعبة: هندسة الميكانيك

التخصص: هندسة كيميائية

بمعنوان: Application de la photocatalyse pour la dégradation du colorant.

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة


Mouhamed
A. S. S.

الأستاذ المشرف

