

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Ahmed Draïa Adrar Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département des Sciences de la matière**



**MEMOIRE**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine :** Science de la matière

**Filière :** Chimie

**Spécialité :** Chimie de l'environnement

**Intitulé**

**Etude des propriétés photocatalytiques d'un semi-conducteur, application à la dégradation d'un polluant organique**

**Présenté par :**

**Blal Rokia**

Devant le jury compose de

Président : Dr. ARROUSSI Abdelaziz

MCB

Univ. ADRAR

Encadreur : Dr. LAKSACI Hamza

MCB

Univ. ADRAR

Examineur : Dr. KHEFIFI Omar

MCB

Univ. ADRAR

**Année Universitaire : 2019/2020**

# Remerciement

Avant tous remerciements DIEU qui son aide nous pouvons plus faire ce travail.

Je tiens exprimer ma profonde reconnaissance à M. LAKSACI HAMZA; maitre de conférence à l'Université d'Adrar pour son encadrement scientifique, sa participation active et sa patience dans mon travail.

Je remerciement vont aussi à tous les enseignant du département Chimie de l'Université d'Adrar et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre mémoire de fin de cycle.

Je remercie également M. ARROUSSI Abdelaziz Maitre de Conférence Classe B à l'université d'Adrar, et M. KHELIFI Omar Maitre de Conférence Classe B à l'université d'Adrar d'avoir acceptez à examiner ce travail.

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

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Étude bibliographique.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1.Traitement des eaux usées.....	4
I.1.1.Définition des eaux usées.....	4
I.1.2.Méthodes de traitement des eaux usées urbaines:.....	4
I.2. Traitement par photocatalyse hétérogène.....	8
I.2I.2.1.Catalyse.....	8
I.2I.2.3I.2.2.Catalyseur.....	8
I.2I.2.3.La photocatalyse.....	8
I.2I.2.3I.2.4.La photocatalyse hétérogène.....	8
I.2I.2.5.Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	10
I.2I.2.6.Avantage de la photocatalyse.....	15
I.2I.2.7.Application de catalyseur utilisée (ZnO).....	15
I.2I.2.7I.2.8.Propriétés de ZnO.....	15
I.2I.3.II.2.9.Les avantages de ZnO.....	18
I.2I.3.II.2.10.Application de ZnO.....	18
I.2.II.2.11.Les composés organiques traités par photocatalyse.....	19
I.3.Généralités sur MoringaOleifera.....	21
I.3.1.Origine de la MoringaOleifera.....	21
I.3.2.Dénomination et taxonomie.....	21
I.3.3.Morphologie et caractéristiques.....	22
I.3.4.Les conditions écologiques.....	24
I.3.5.Les composés phénoliques (polyphénols).....	25
I.3.6.Utilisation du Moringa dans la médecine traditionnelle.....	28
I.3.7.Pour quoi le Moringa.....	28
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

II.1.Les produits chimiques utilisés.....	29
II.2.Préparation de l'extrait du Moringa.....	29
II.3.Synthèse de nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de Moringa.....	31
II.4.Techniques d'analyses et de caractérisations.....	32
II.4.1.Diffraction de rayon X.....	32
II.4.2.La Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (FTIR).....	35
II.4.3. Spectrophotométrie <b>UV-Visible</b> .....	38
II.5.Test photocatalytique.....	41
II.5.1.Condition expérimentales.....	41
II.5.2.Préparation des solutions de colorant.....	42
II.5.3.Spectre UV-Visible du méthyl orange.....	43
II.5.4.Etude paramétrique, influence des paramètres opératoires.....	43
II.5.5.Effet de la concentration de polluant.....	44
II.5.6.Effet du temps de contact.....	45
II.5.7.Effet de la dose de catalyseur.....	45
Chapitre III : Résultats et Discussion.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
.III.1. Analyse chimique.....	47
.III.2. Caractérisation des nanoparticules de ZnO.....	48
.III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	48
.III.2.2. Caractérisation par spectroscopie	49
.III.3.3.Effet du catalyseur ZnO sur la photodégradation de Méthyle <b>orange</b> .....	50
Conclusion.....	54
Bibliographie.....	55

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: schéma de traitement des eaux usées.....	6
Figure 2: Méthodes de traitement des eaux usées urbaines.....	7
Figure 3 schéma de principe de la photocatalyse.....	10
Figure 4 : variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.....	12
Figure 5: les propriétés de ZnO.....	15
Figure 6: structure cristalline de ZnO.....	16
Figure 7: les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc.....	16
Figure 8: les applications de ZnO.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 9: Arbre de Moringa oleifera.....	22
Figure 10: feuille de Moringa oleifera.....	23
Figure 11: fleur de Moringa.....	23
Figure 12: fruits de Moringa oleifera.....	24
Figure 13: graine de Moringa.....	24
Figure 14: acide caféique.....	26
Figure 15: acide salicylique.....	26
Figure 16: tanins hydrolysables.....	27
Figure 17: tanins condensés.....	27
Figure 18: structure chimique de base des flavonoïdes.....	27
Figure 19: structure de quelques flavonoïdes.....	28
Figure 21: montage d'extraction de Moringa par distillation.....	30
Figure 23: les étapes de la synthèse de nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait des feuilles de Moringa oleifera.....	32
Figure 24: Diffractomètre des rayons X.....	33
Figure 25: Schéma de principe de diffraction des rayons X par réseau cristallin.....	34
Figure 26 : Illustration de la technique de mesure $\theta / 2\theta$ .....	35
Figure 27: Spectrophotomètre FTIR.....	36
Figure 28: Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	37
Figure 29: principe de la loi Beer-Lambert.....	39
Figure 30: principe de fonctionnement du spectrophotomètre.....	40
Figure 31: Les solutions de méthyle orange des concertations 50mg/l, 25mg/l, 20mg/l, 10mg/l, 5 mg/l.....	43

## Liste des tableaux

Tableau 1: propriétés optiques ZnO.....	17
Tableau 2: Classification de Moringa Oleifera.....	22
Tableau 3: Exigences environnementales du Moringa.....	25
Tableau 4: systèmes de production suivant la pluviométrie (en mm) et l'écartement.....	25
Tableau 6: caractérisation physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange.....	42

**Introduction générale**

## [Introduction générale]

---

### **Introduction générale**

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendrent une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en danger l'équilibre fragile de la nature qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables, et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le milieu aquatique.

Le procédé de traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux polluées, car il s'agit d'une technique simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

L'enjeu pour la recherche est de développer des matériaux sensibles, respectueux de l'environnement, ayant de capacité élevée de purification des milieux aquatiques. C'est un défi à relever pour les scientifiques dans la mission du développement durable.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles comme photocatalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes.

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé depuis les années 1970 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement. Tout d'abord elle a été développée pour le traitement de l'eau. Dans cette objectif, de nombreuses études ont démontré l'efficacité de la technique sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants,... etc.

Vers le milieu des années 1980, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ) et la recherche s'est tournée vers leurs utilisations pour la destruction des polluants par action photocatalytique.

## [Introduction générale]

---

Actuellement, la demande pour l'élaboration de nanoparticules comme photocatalyseurs est croissante dans de nombreux secteurs d'activités comme le raffinage, la pétrochimie, la santé, la micro-électronique, la cosmétique, ou encore l'énergie. La recherche actuellement s'oriente vers l'amélioration des propriétés des matériaux et sur le développement de nouvelles propriétés. Concevoir des procédés permettant de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules lors de leur élaboration est ainsi nécessaire. Ces procédés doivent également être respectueux de l'environnement tout en permettant la production à grande échelle d'une large gamme de nanomatériaux pour répondre à la demande des différents secteurs d'activités.

Parmi les nombreux oxydes métalliques étudiés au cours de ces dix dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés qui lui sont connues. En effet, le ZnO est non toxique et biocompatible, piézoélectrique, relativement simple à synthétiser à de faibles coûts ; il est physiquement et chimiquement stable, bénéficiant d'une large bande interdite et d'une grande énergie de liaison d'exciton. Il possède aussi une bonne sensibilité aux variations des conditions environnementales auxquelles il est soumis. Ces différentes propriétés font de lui un semi-conducteur de choix dans une large gamme d'applications telles que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, des électrodes de surface, les générateurs ou récupérateurs d'énergie, les capteurs de gaz, les réacteurs photocatalytiques pour la dépollution de l'air et de l'eau, etc.

### *Pouvons obtenir des nanoparticules de manière écologique et non toxique ?*

Dans le souci de répondre à cette problématique, nous avons choisi une méthode bio de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc par l'extrait des feuilles de *Moringa Oliveira* L. Par la suite les nanoparticules de ZnO obtenus sont testées pour leurs pouvoirs de photodégradation.

Pour aborder a tout cela, nous avons développé un plan de recherche divisé en trois chapitres.

Le chapitre I fournit des généralités sur le traitement des eaux usées et les différents polluants organiques qui causent la pollution de l'eau.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales en analyse chimique ainsi que les étapes suivis lors de l'élaboration des nanoparticules de ZnO.



## **[Introduction générale]**

---

Dans le troisième chapitre, nous discutons les résultats de caractérisation des nanoparticules obtenus. Ainsi, nous avons essayé d'interpréter les résultats de l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO.

La mémoire se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, et par une présentation de quelques perspectives.

**Chapitre I: Etude bibliographique**

### **I.1 Traitement des eaux usées**

#### **I.1.1 Définition des eaux usées**

Les eaux usées ou eaux polluées sont des eaux altérées par l'activité humaine. Ces eaux contenant des quantités d'hydrocarbures et autre éléments chimique polluants, nécessitent un traitement afin de les rendre de nouveau propre. Dans la plupart du temps, ces eaux sont expédiées à travers les égouts au terme des quels elles passeront à travers une station d'épuration ou elles subissent plusieurs phase de traitement.[1]

#### **I.1.2 Méthodes de traitement des eaux usées urbaines:**

De l'entrée de la station jusqu'au rejet dans le milieu naturel, les différentes étapes du traitement des eaux usées et les principales tâches effectuées sont les suivants (**Figure 1**)

##### **a. Prétraitement**

Le prétraitement consiste en trois étapes principales qui permettent de supprimer de l'eau les éléments qui gêneraient les phases suivantes de traitement:

##### **Dégrillage et tamisage**

Le dégrillage et tamisage permettent de retirer de l'eau les déchets insolubles tels que les branches, les plastiques ...etc. Pour ce faire l'eau usée passe à travers une ou plusieurs grilles dont les mailles sont de plus en plus serrées [2].

##### **Dessablage**

Le dessablage est utilisé pour la sédimentation de particules minérales contenues dans les eaux usée et ayant une taille de 0.2 à 2 mm [3]

##### **Dégraissage (déshuilage)**

Des séparateurs d'huiles spéciaux ont été réalisés pour séparer l'huile minérale et les produits pétroliers provenant des eaux résiduaires des raffineries [3].

##### **b. Traitement primaire**

##### **Décantation**

La décantation permet de supprimer la majeure partie des matières en suspension.

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

---

L'opération est réalisée dans des bassins de décantation dont la taille dépend du volume d'eau à traiter. La décantation permet supprimer environ 60% des matières en suspension, environ 30% de la DBO et 30% de la DCO. [2]

### **Floculation-coagulation**

Ce une traitement par voie physico-chimique. Dans l'eau il y'a des particules très petites dites particules colloïdales. Ces particules sont chargées négativement et restent en suspension dans l'eau durant de très longs temps. Ces particules ne peuvent pas être chassé même à travers des filtres très fin [4], les procédés applique pour les traiter est la coagulation/floculation:

**La floculation** : le but de floculation est d'augmenter le contact entre les particules formées au cours de la coagulation. [5]

**La coagulation** : le but principal de la coagulation est de déstabiliser ces particules pour faciliter leur agglomération, on utilise des agents chimiques appelés coagulants [5]

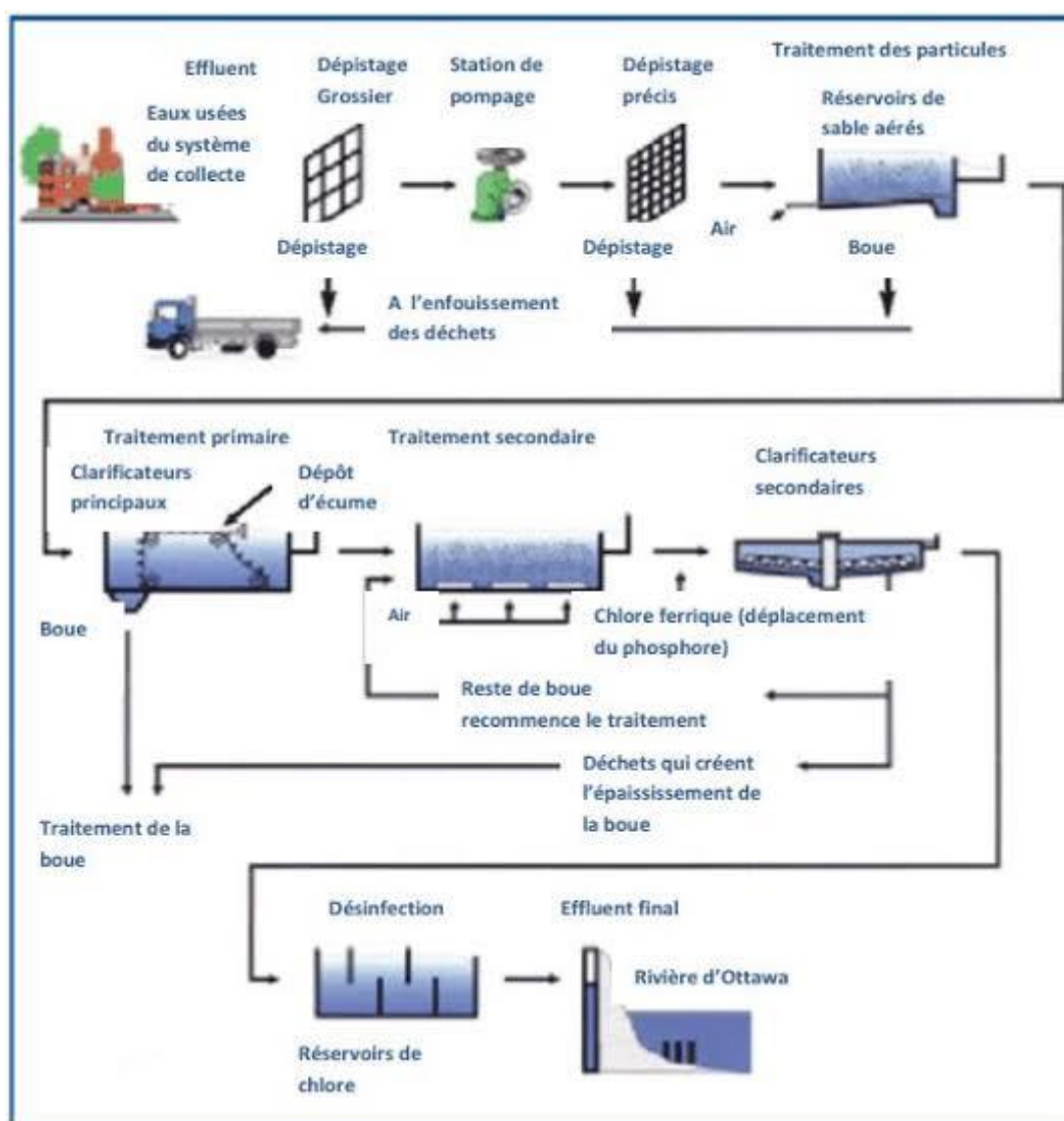
Cette traitement élimine 90% des particules et objets en suspension [6],mais il reste des éléments dissous: azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines.

### **c. Traitement secondaire: traitement biologique**

Ils consistent à utiliser les bactéries pour dégrader les matières organiques polluants Le traitement biologique élimine entre 90% et 95% des polluants soit un abattement de 85% à 95% de la DBO<sub>5</sub> et 90% à 99% des bactéries coliformes. [7]

### **d. Traitements tertiaires**

Ces traitements sont à la fois physico-chimiques et biologiques. Ils sont réalisé après les traitements primaires et secondaires afin d'éliminer des éléments nutritifs résiduels des polluants organiques résistants, et du phosphore (la déphosphoration) la nitrification et la dénitrification. [4]



**Figure 1:** schéma de traitement des eaux usées.

### e. Traitement des boues

Ce traitement a pour but le conditionnement des boues en fonction des filières d'élimination.

- De stabiliser les matières organiques pour éviter toute fermentation incontrôlée qui entrainerait des nuisances olfactives.
- D'éliminer un maximum d'eau afin de diminuer les volumes de boues à évacuer [4], les boues contiennent en général 95% à 98% d'eau, les traitements imposés aux boues s'effectuent classiquement en différentes étapes: épaissement, digestion anaérobie déshydratation, séchage et valorisation [8] (**Figure 2**).

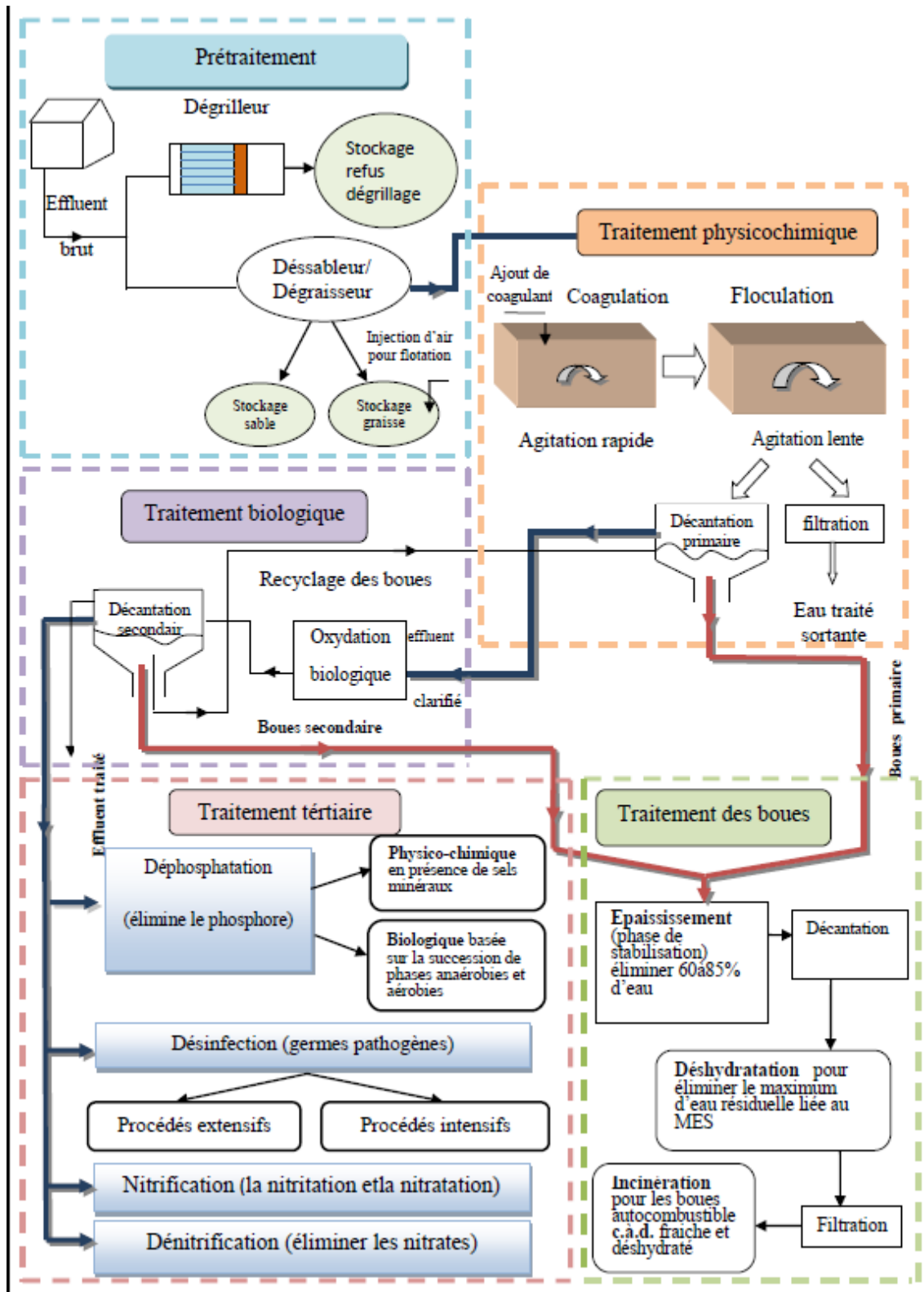


Figure 2: Méthodes de traitement des eaux usées urbaines

### **I.2. Traitement par photocatalyse hétérogène**

#### **I.2.1 Catalyse**

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance est appelée catalyseur.

La catalyse joue un rôle également déterminant dans des processus industriels majeurs comme la synthèse de l'ammoniac, le raffinage du pétrole ou la réduction des oxydes d'azote dans les pots catalytiques [11]

#### **I.2.2 Catalyseur**

Un catalyseur est un composé qui rend possible une réaction chimique, sans être transformée de manière définitive (qui sort indemne de la transformation) un catalyseur peut agir sur un acte élémentaire ou sur le bilan d'une réaction complexe. Aussi, il peut orienter vers une réaction plutôt qu'une autre. [11]

#### **I.2.3 La photocatalyse**

La photocatalyse est utilisée en général dans la purification de l'air et le traitement des eaux. C'est l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

Actuellement, le terme « photocatalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur, et non une molécule ou un complexe métallique de transition. [12]

#### **I.2.4 La photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la transformation chimique en faisant intervenir des réactions entre les paires d'électrons / trous et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes [13].

1. Transfert de / des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.

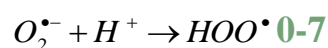
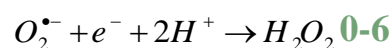
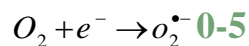
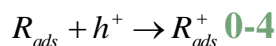
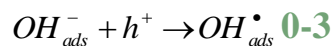
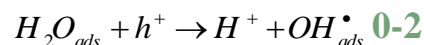
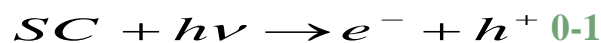
## [Chapitre I: Etude bibliographique]

2. Adsorption d'au moins un réactif
3. Réactions en phase adsorbée
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide. Plusieurs semi-conducteurs photocatalytiques tels que  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$  et  $CeO_2$ .....ont été intensivement étudiés dans la dégradation des polluants organique[14]

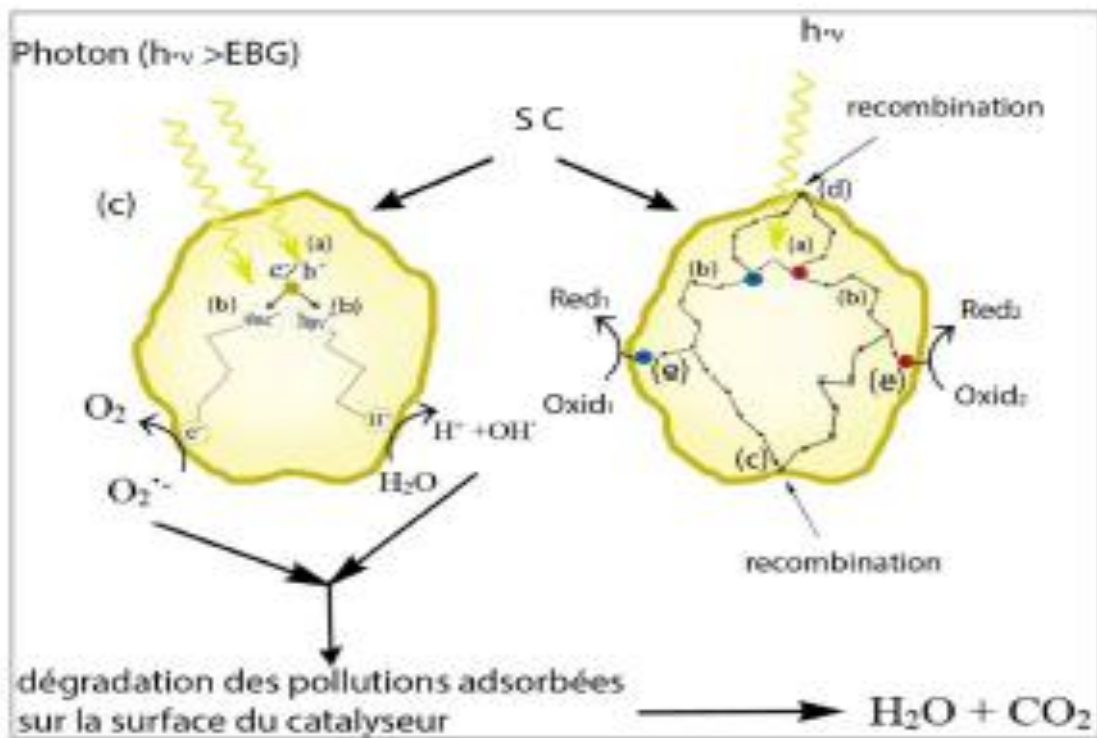
### Principe

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieur à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) [15]. Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  [ $H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow H^+ + OH^\bullet_{ads}$  0-2,  $R_{ads} + h^+ \rightarrow R^\bullet_{ads}$  0-4].

Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que  $O_2$  pour former des radicaux super oxydes  $O_2^\bullet$  [II-5, II-7]







**Figure 3 :** schéma de principe de la photocatalyse

- (a) Absorption des photons et formation d'une paire ( $e^-/h^+$ ),
- (b) Migration de la paire ( $e^-/h^+$ ) dans le catalyseur,
- (c) Recombinaison de la paire ( $e^-/h^+$ ) en surface de la particule,
- (d) Recombinaison de la paire ( $e^-/h^+$ ) dans le bulk de la particule,
- (e) Oxydoréduction des espèces adsorbées à la surface.

### I.2.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont:

- La dose du catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline du catalyseur
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

### a. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Hermann [16] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur [TiO<sub>2</sub>]. Un optimum correspond à l'absorption complète des photons par le TiO<sub>2</sub>.

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

### b. Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique[16]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentration. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [15]. Il a été employé pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur

$$V = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad \mathbf{0-8}$$

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad \text{0-9}$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad \text{0-10}$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad \text{0-11}$$

$V$  : Vitesse de la réaction ( $\mu\text{mol} / \text{L} / \text{min}$ )

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de catalyseur par le substrat

$K$  : Constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol} / \text{L} / \text{min}$ )

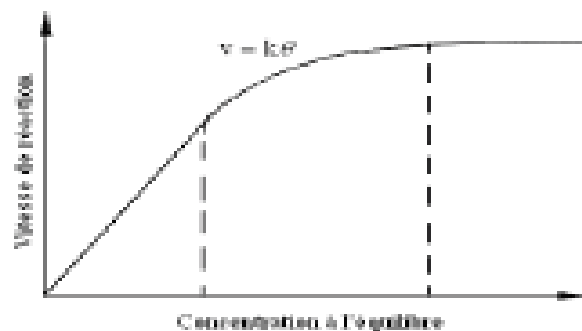
$k$  : Constante d'adsorption de substrat ( $\text{L}/\text{mmol}$ )

$C_e$  : Concentration à l'équilibre du polluant ( $\text{mmol}/\text{L}$ )

Pour des faibles concentrations en polluants,  $K C_e$  devient négligeable devant 1 ( $K C_e \ll 1$ ), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, la réaction est alors du premier ordre, elle s'écrit selon l'équation:

$$V = K' \cdot C_e = kK \cdot C_e \quad \text{0-12}$$

Pour de grandes concentrations en polluants,  $K C_e \gg 1$ , la vitesse de réaction devient égale à  $k$  elle est maximale et d'ordre zéro [13, 17]



**Figure 4** : variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre

### **Influence de la structure cristalline**

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [18] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photoadsorber l'oxygène sous forme  $O^{2-}$  et  $O^-$ ; (ii) de la photodesorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ).

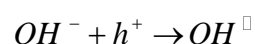
Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de **Degussa P25**, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [19]

### **Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) [15]. L'activité photocatalytique des deux nanostructures a été examinée par la dégradation du méthyle orange en utilisant la lumière UV ( $\lambda = 460.0nm$ ), et les résultats ont montré que nanofeuillets ZnO sont plus efficaces sur la dégradation de la MO que les nanotubes, en raison de leur grande surface. Ces résultats indiquent que nanofeuillets ZnO peuvent être un bon choix pour le traitement des eaux usées organiques dans l'avenir [20].

### **Influence de pH**

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un (PIE). En outre, a indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de formation de radicaux  $OH^-$



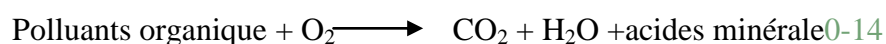
0-13

### **Influence de la composition aqueuse**

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Mg^{2+}$  liés aux particules de catalyseur ou près de surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [13]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) réagissent avec les radicaux  $OH^\square$  et forment des radicaux carbonates ( $CO_3^\square$ ) moins actifs.

### **Influence de l'oxygène dissous**

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants:



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant  $O_2^{\square-}$ . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [15].

### **Influence de la température**

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo-réactions sont non-sensibles à la petite variation de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. [15]

### I.2.6 Avantage 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.

### I.2.7 Application de catalyseur utilisée (ZnO)

L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme le  $TiO_2$ . L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule  $ZnO$ , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes.Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché [21].

### I.2.8 Propriétés de ZnO

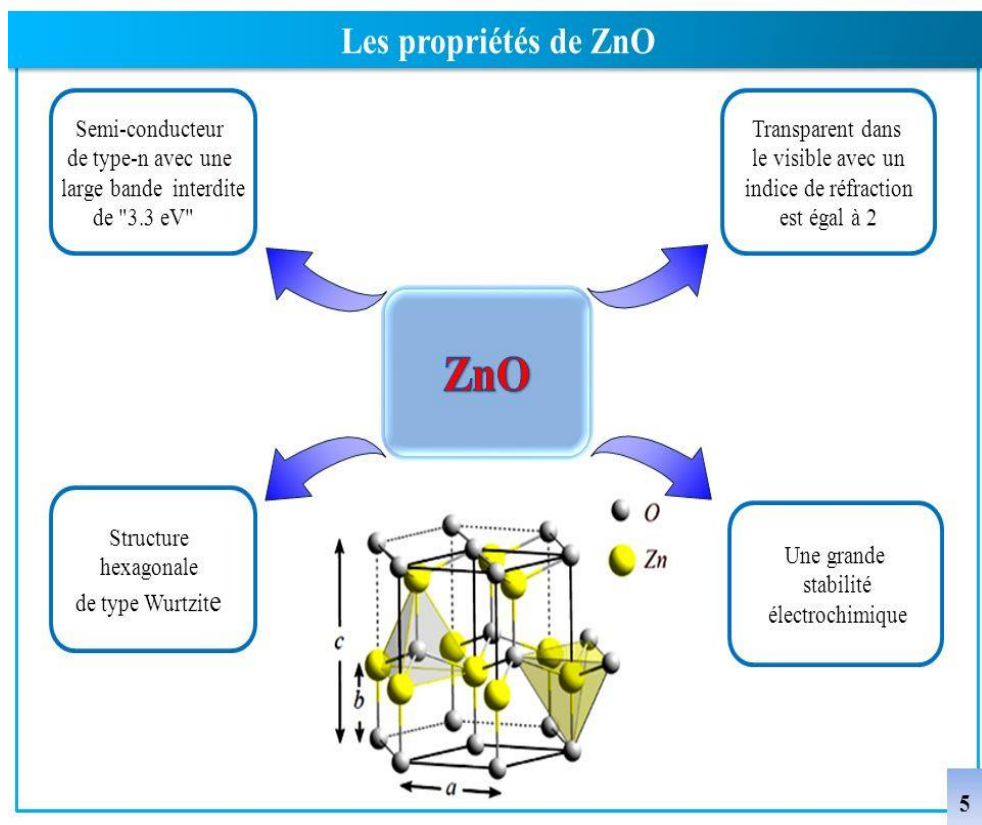


Figure 5: les propriétés de ZnO

## Propriétés structurales de ZnO

Il existe selon les conditions d'élaboration trois types de structures différentes (Figure 7: **les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc**).

- 1- la structure hexagonale stable dans les conditions normales.
- 2- La structure cubique, qui est instable et qui apparait sous pressions élevées
- 3- La structure Rock-Salt.

Le ZnO se cristallise selon la structure la plus stable dans la température ambiante; c'est-à-dire la structure Würtzite (Figure 6: **structure cristalline de ZnO**; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et/ou les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique, il possède une maille élémentaire avec deux paramètres :

$a=b= 0,32495$  nm, et  $c = 0,52069$  nm, dont le rapport  $c/a = 1,633$ [22]

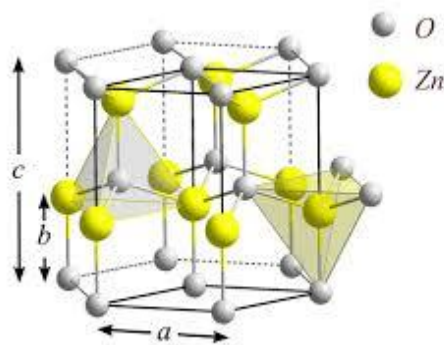


Figure 6: structure cristalline de ZnO

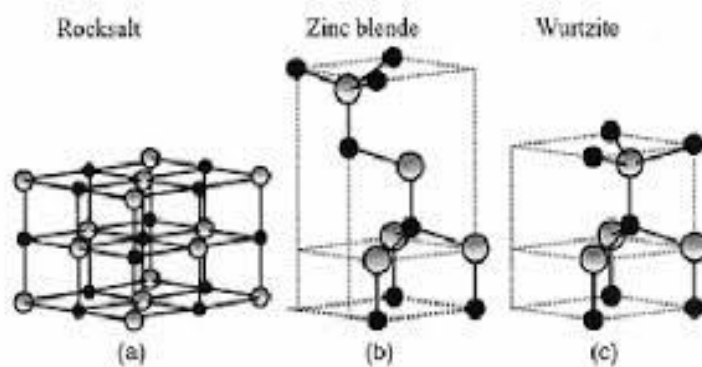
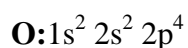
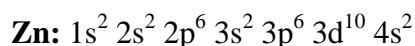


Figure 7: les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc

### Propriétés électrique de ZnO

Nous rappelons que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont [22]



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

Un semi-conducteur à large gap direct a  $E_g = 3.3eV$  a  $\lambda = 385nm$  dans température ambient [23]

- ❖ Il possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale.
- ❖ La conductivité élevée ( $>5.10^3(\Omega.cm)^{-1}$ ) dans semi-conducteurs de type (n).

Une grande conductivité de la couche de ZnO pur est à la forte concentration en porteurs d'électrons, la réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante [23]



### Propriétés optiques de ZnO

- ❖ l'indice de réfraction a une valeur qui varie entre (1,8 et 2,2).
- ❖ le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situe dans l'ultraviolet [23].

**Tableau 1: propriétés optiques ZnO.**

Propriétés	Valeurs
Transmittance dans le visible (%)	80–90
Indice de réfraction à 560nm	1,8 - 1,9
Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )	$10^4$
Gap option (eV)	3,3

### Propriétés chimique et catalytique de ZnO

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de



préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [23].

### I.2.9 Les avantages de ZnO

- L'effet piézoélectrique élevé ( $e_{33}=1,2C/m^2$ . Le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevé de  $0,54 w.cm^{-1}.k^{-1}$  (0,5 pour le GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs des 60 meV, la bande interdite directe de 3,37eV.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Matériau que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre [23].

### I.2.10 Application de ZnO

Il existe plusieurs applications de ZnO, nous avons identifié dans la figure ci-dessous:

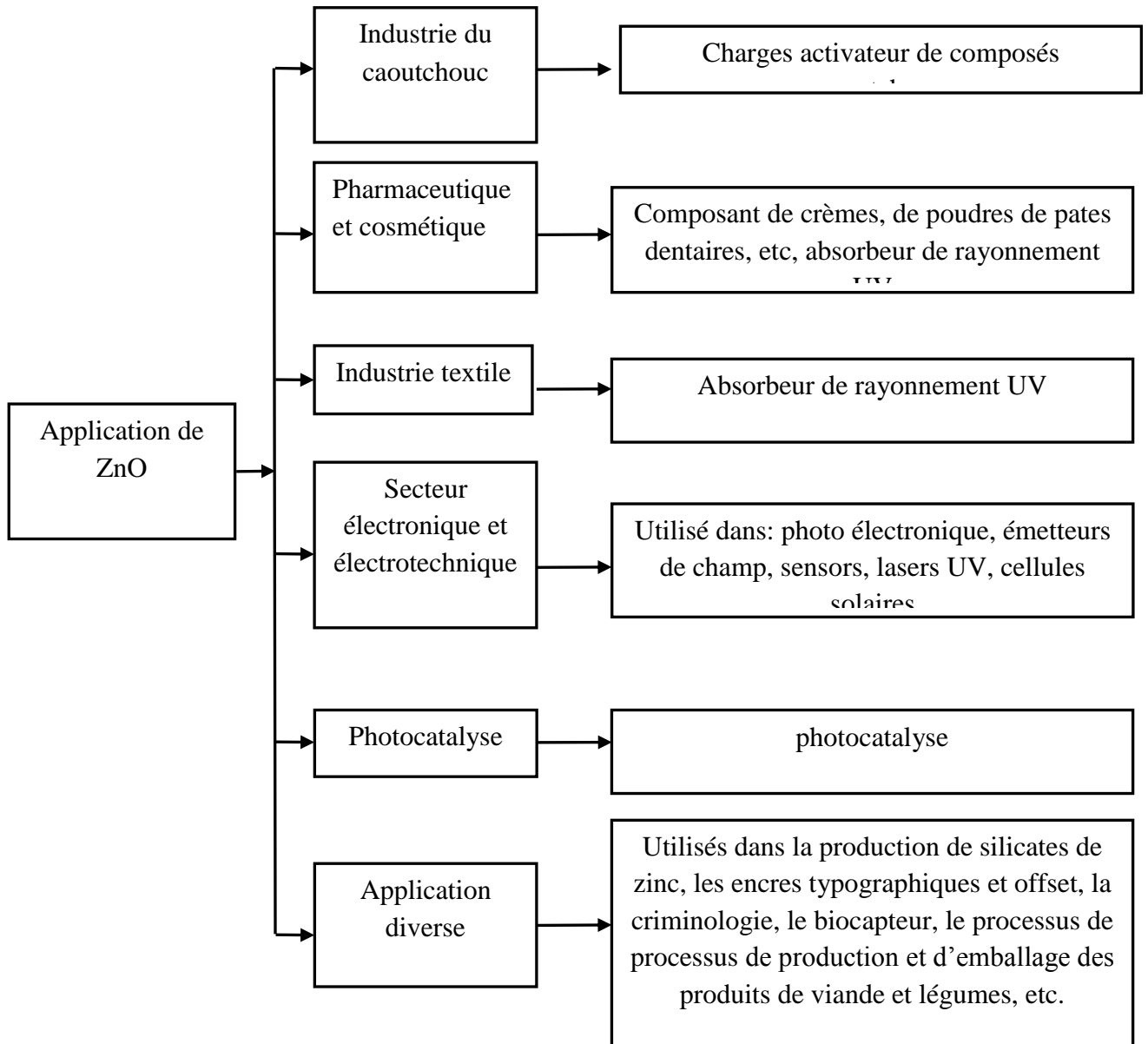


Figure 8: Les applications de ZnO

### I.2.11 Les composés organiques traités par photocatalyse

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles.

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

---

En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels que  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{Br}^-$ . La photocatalyse permet également, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures.

Nous allons introduire ci-dessous un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photocatalytique a été étudiée.

### **a) Acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Seul l'acide formique l'est en une seule étape [16].

### **b) Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)**

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée, car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique [16].

### **c) Composés chlorés**

Les composés chlorés sont toxiques et persistants dans l'environnement, leurs présences causent de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules [16]

### **d) Composés azotés**

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ou  $\text{N}_2$  selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [16].

### **e) Composés soufrés**

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents, le sujet est assez peu exploré dans la littérature. Des études

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

---

concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes de soufre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates  $\text{SO}_4^-$  [16].

### f) Substances humiques

Les substances humiques sont constituées d'un réseau de chaînes carbonées et de fonctions souvent oxygénées. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens [16].

### g) Pesticides

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés. La dégradation photocatalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial [16].

### h) Huiles

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photocatalyse, même en présence d'eau marine salée. La photodégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion [16].

## I.3 Généralités sur *Moringa Oleifera*

### I.3.1 Origine de la *Moringa Oleifera*

*Moringa Oleifera* est originaire des Indes et d'Arabie, elle est cultivée dans les régions tropicales dans plusieurs pays africains, en Asie et en Amériques. [24]

### I.3.2 Dénomination et taxonomie

*Moringa Oleifera* est mentionné dans le (*Shushruta Sanhita*), écrite au début du premier siècle avant J-C, sous le nom de (*Shigon*). Il est connu plus généralement dans le monde sous le nom de *Moringa*. *Moringa Oleifera* lam (synonyme: *Moringa pterigosperma* Gartner) appartient à la famille des *Moringaceae*. Il contient 13 espèces dont les 12 autres sont bien connues : *M. arborea*, *M. concanensis*, *M. drauhardii*, *M. hildebrandtii*, *M. longituba*, *M. peregrina*, *M. ovalifolia*, *M. pygmaea*, *M. rival*, *M. stenopetala*, *M. uspoloniana*. [24]

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

**Tableau 2:** Classification de MoringaOleifera[24]

Classification	Nom spécifiques
Règne	Plante
Sous règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Class	Magnoliopsida
Sous class	Dilleniidae
Ordre	Cappareales
Famille	Moringaceae
Genre	Moringa
Espèce	Moringaoleifera

### I.3.3 Morphologie et caractéristiques

Moringa est un arbre à croissance rapide, qui peut atteindre 7 à 12 mètres de hauteur.



**Figure 9:** Arbre de Moringaoleifera

**Tronc:** le tronc est généralement droit, mais il est parfois très peu développé. En général, il atteint 1.5 à 2 mètres de haut avant de se ramifier, bien qu'il puisse parfois atteindre les 3 mètres [25].

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

---

**Branches:** les branches poussent de manière désorganisée et la canopée est en forme de parasol [25].

**Feuilles:** les feuilles (Figure 10) sont alternes, bi ou tripennées, les folioles sont opposées et disposées par 2 à 5 paires, elles sont courtement pétiolées, elliptiques, ovales ou obovales, vert foncé sur la face supérieure, glauques presque blanches sur la face inférieure.

Les feuilles se développent principalement dans la partie terminale des branches elles mesurent 20 à 70 cm de long, sont recouvertes d'un duvet gris lorsqu'elles sont jeunes, ont un long pétiole avec 8 à 10 paires de pennes composées chacune de deux paires de folioles opposés, plus un à l'apex, ovales ou en forme d'ellipse, et mesurant 1 à 2 cm de long [26].



**Figure 10:** feuille de *Moringaoleifera*

**Fleurs:** les fleurs (figure 11) mesurent 2.5 cm de large et se présentent sous forme de panicules axillaires et tombantes de 10 à 25 cm. Elles sont généralement abondantes et dégagent une agréable elles sont blanches ou couleur crème avec des points à la base. [25]



**Figure 11:** fleur de Moringa

**Fruits:** les fruits forment des gousses à trois lobes, mesurant 20 à 60 cm de long. Chaque gousse contient entre 12 et 35 graines (Figure 12). [25]



**Figure 12:**fruits de Moringaoleifera

**Graine:** les graines sont rondes, avec une coque marron semi-perméable.la coque présent trois ailes blanches qui s'étendent de la base au sommet à 120 degrés d'intervalle. Un arbre peut produire 15000 à 25000 graines par an. Une graine pèse en moyenne 0.3 g et la coque représente 25% du poids de la graine. [25]



**Figure 13:**graine de Moringa

#### **I.3.4 Les conditions écologiques**

Les exigences environnementales du Moringa sont indiquées dans le tableau suivant.



## [Chapitre I: Etude bibliographique]

**Tableau 3:** Exigences environnementales du Moringa

Paramètre	Valeur/fourchette
Climat	Tropical ou sub-tropical
Altitude	0-2000 mètres
Température	25-35°C
Pluviométrie	Irrigation nécessaire pour la production de feuilles si pluviométrie < 800 mm
Type de sol	Limoneux, sableux ou sablo-limoneaux
pH du sol	Légèrement acide à légèrement alcalin (pH de 5 à 9)

Choisissez un site dont le sol est bien drainé, afin d'éliminer les excès d'eau et de permettre les échanges gazeux entre l'atmosphère et les particules du sol. Eviter les sols argileux qui deviennent collants lorsqu'ils sont humides ou très durs lorsqu'ils sont secs. Eviter les sols infestés de termites si possible. Le site doit être dégagé afin de recevoir un ensoleillement maximal. Il doit être protégé des divagations des animaux avec des clôtures naturelles ou artificielles [26].

Le tableau ci-dessous représente le système de production suivant la pluviométrie et l'écartement.

**Tableau 4:** systèmes de production suivant la pluviométrie (en mm) et l'écartement [26]

Pays	Système de production	Pluviométries annuelles	Ecartement
<b>Tanzanie</b>	Graines, monoculture ou culture associée	700-1200	1rang:3x3m; 5x5m 2rang:2.5x2.5x6m
<b>Inde</b>	Gousses, monoculture ou culture associée	750-1400 (+irrigation)	1rang:2.5x2.5m 2rang:2.5x2.5x5m
<b>Togo</b>	Graines, culture associée	1000-1200	1rang: 4x4m; 4x4.5m
<b>Niger</b>	Feuilles, monoculture	400-600 (+irrigation)	1rang: 0.5x0.5m
<b>Kenya</b>	Gousses, culture associée	600-900	1rang:3x6m
<b>Nicaragua</b>	Feuille, monoculture	800-1200 (+irrigation)	1rang: 0.1x0.1m

### I.3.5 Les composés phénoliques (polyphénols)

Les composés phénoliques constituent l'une des grandes familles de molécules largement répandues dans le règne végétal.

Ce sont des produits du métabolisme secondaire des plantes, à partir des racines jusqu'aux fruits. Ces corps jouent un rôle fondamental car sont des éléments importants de qualités sensorielles (couleur et caractères organoleptiques) et nutritionnelles des végétaux, une alimentation équilibrée fournit à l'homme environ un gramme de polyphénols chaque jour, soit dix fois plus que de vitamine C et 100 fois plus que de caroténoïdes ou vitamine E [26].



### a) Les acides phénoliques

Les acides phénoliques sont rares dans la nature. Ces composés répartissent en deux groupes: les acides hydroxycinnamiques (ex: acide caféique)

Figure 14: **acide** caféique

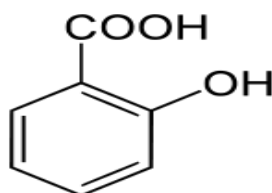


Figure 15: **acide** et les acides hydroxybenzoïques (ex: acide salicylique Figure 15). Ils sont contenus dans un certain nombre de plantes agricoles et médicinales et présents chez toutes les céréales [24].

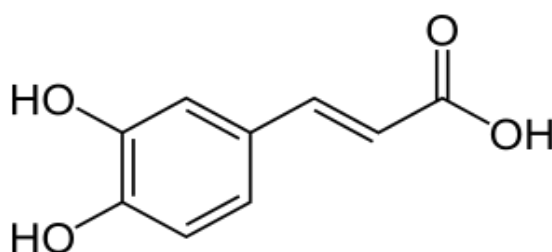


Figure 14: **acide** caféique

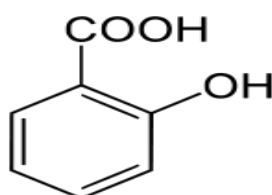


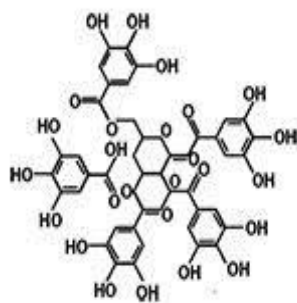
Figure 15: **acide** salicylique

### b) Tanins

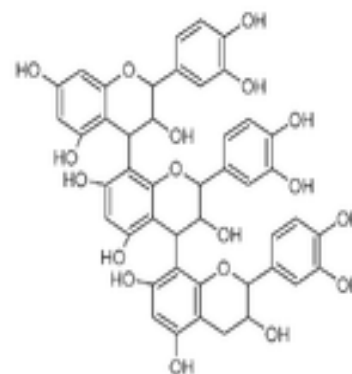
Les tanins végétaux sont des composés phénoliques solubles dans l'eau et ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 3000 en outre, ils ont certaines propriétés spéciales telles que l'aptitude à la précipitation des alcaloïdes et autres protéines. Ils se divisent en deux catégories: les tanins hydrolysables (Figure16) (groupe principalement responsable des effets toxiques pouvant apparaître lors de la consommation de certaines plantes) et les tanins condensés (Figure17) (ils ne

## [Chapitre I: Etude bibliographique]

traversent pas la barrière intestinal, ils sont donc beaucoup moins toxiques que les tanins hydrolysables) [24]



**Figure 16:** tanins hydrolysables



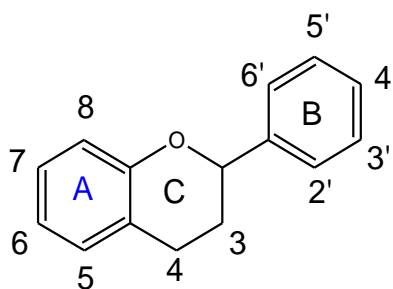
**Figure 17:** tanins condensés

### c) Flavonoïdes

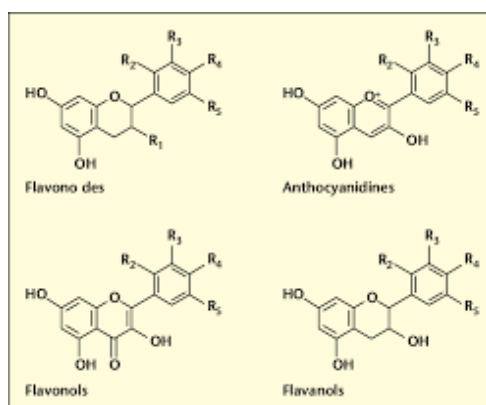
Le nom de «flavonoïdes» proviendrait du terme flavedo, désignant la couche externe des écorces d'orange; cependant, d'autres auteurs supposaient que le terme flavonoïdes avait plutôt prêté du flavus; (flavus=jaune)

Les flavonoïdes sont des pigments végétaux, simples ou glycosylés, responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles.

Les flavonoïdes ont tous la même structure chimique (Figure 18: **structure chimique de base des flavonoïdes**) de base; ils possèdent un squelette carboné de quinze atomes de carbones constitués de deux cycles aromatiques et qui sont reliés entre eux par une chaîne en C<sub>3</sub> en formant ainsi l'hétérocycle [24].



**Figure 18:** structure chimique de base des flavonoïdes



**Figure 19:** structure de quelques flavonoïdes

### I.3.6 Utilisation du Moringa dans la médecine traditionnelle

Les feuilles, les fruits, les graines, les racines, l'écorce mais aussi les fleurs possèdent chacun des vertus médicinales particulières.

Toutes ces utilisations n'ont pas encore été vérifiées par la science, mais le Moringa est considéré comme un traitement contre l'anémie, la perte d'appétit et il augmente la lactation des femmes les douleurs gastriques, l'ulcère à l'estomac, la diarrhée, la dysenterie, la colite et il peut être utilisé comme laxatif, purgatif et diurétique, les rhumes, bronchites, fièvre et maux de tête, les rhumatismes, les crampes musculaires, les bleus et ecchymoses, les infections cutanées, la gale, les mycoses, les piqures d'insectes.

Le Moringa peut être également utilisé dans certains cas de diabète pour stabiliser le taux de sucre et peut stabiliser la tension artérielle. [27]

### I.3.7 Pour quoi le Moringa

Le Moringa, qu'on appelle «**arbre de vie**», Cette plante est un arbre dont presque toutes les parties sont utiles. Pour cette devrait être encouragé à usine plus.

Parallèlement à l'huile, les feuilles de Moringa contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques:

- Les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
- Les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
- Les tocophérols, avec une place de choix pour l'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E.

De ce fait, les feuilles de Moringa sont extrêmement riches en polyphénols.

**Chapitre II: Matériels et méthodes**

### **Introduction**

La synthèse par chimie verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes synthèses chimiques qui nécessitent l'emploi de produits chimiques toxiques, tel que l'hydroxyde de sodium. L'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines ...etc) est de plus en plus employé en chimie.

Dans ce chapitre, nous exposons les différents réactifs et le matériel utilisés, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées. L'agent actif nécessaire pour la synthèse par chimie verte est les polyphénols (figure 21).

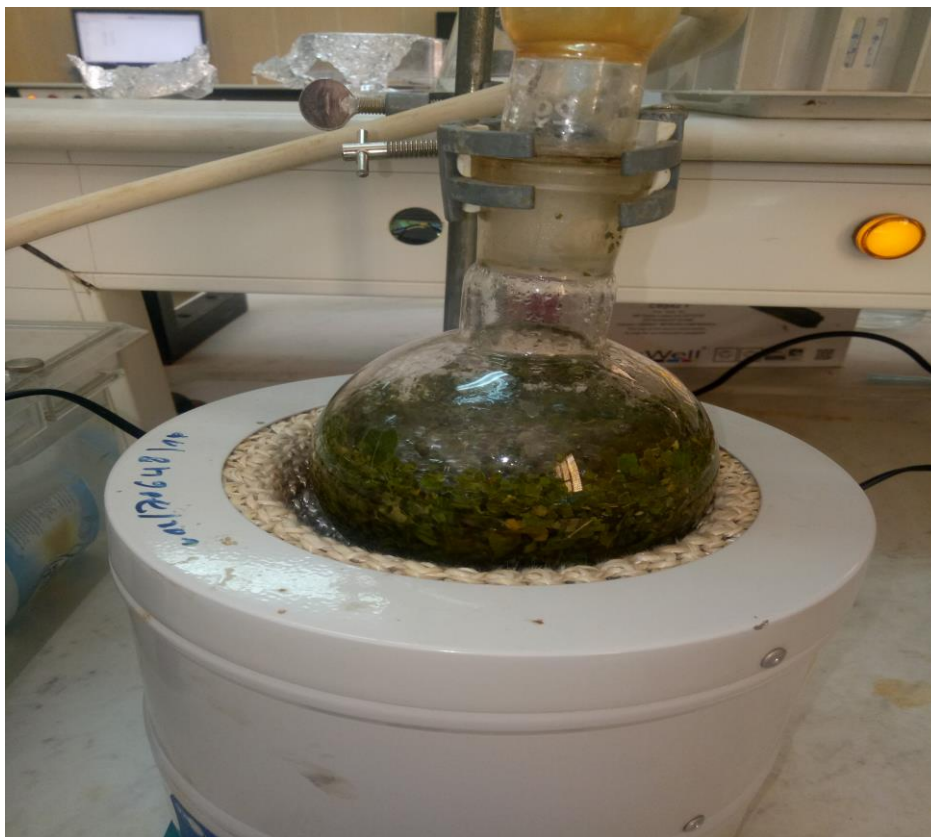
### **II.1 Les produits chimiques utilisés**

- Nitrate de zinc pur
- l'extrait de plante de Moringa (recueilli dans la willaya Adrar)
- méthyle orange (utilisé comme un polluant organique)

### **II.2 Préparation de l'extrait du Moringa**

Les feuilles collectées ont été lavées, séchées et laissées à l'ombre pour préserver leurs teneurs en composés phénoliques. Les feuilles sont par la suite coupées en petits morceaux, en utilisant un mélangeur électrique pour obtenir des particules fines. Les morceaux fins ont été stockés dans des sacs en polyéthylène.

Pour préparer l'extrait aqueux du Moringa, nous avons pesé 50 g de Moringa en poudre. La masse pesée est mélangée avec 300 ml d'eau distillée et chauffée à 80 ° C en utilisant un montage de chauffage à reflux (figure 20). La durée de chauffage a été choisie d'une façon à extraire le maximum des composés organiques présents dans les feuilles de la plante. En effet, le changement de couleur vert clair à brunâtre du mélange implique que l'extraction a eu lieu. L'extrait a été filtré à l'aide du papier filtre pour éliminer toute matière non dissoute du filtrat. La solution obtenue est ensuite conservée dans des bouteilles hermétiques au réfrigérateur.



**Figure 20:** montage d'extraction de Moringa par distillation

### **II.2.2. Analyse photochimique d'extraits de Morinaga**

Le test de dépistage préliminaire a été utilisé pour la présence de composants secondaires dans l'extrait de feuille selon les méthodes standard.

#### **Test pour les alcaloïdes**

3 ml d'extrait de Moringa concentré ont été placés dans un tube de test. Un ml d'acide chlorhydrique (HCl) a été ajouté à l'extrait. Puis le mélange a été chauffé doucement pendant 20 minutes et refroidi à température ambiante. Enfin, le mélange obtenu a été filtré dans le papier filtre wattman. Le filtrat a été utilisé pour le test suivant.

#### **Test de flavonoïdes**

## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

---

2 ml d'extrait ont été traités avec de la poussière de Zn et HCl conc. Change la solution à la couleur rouge indique la présence de flavonoïdes. [28]

### **Test de saponine**

1 ml de l'extrait auquel sont ajoutés 3 ml d'eau distillée. Le mélange est agité au vortex pendant 2 min, la formation d'une mousse persistante nous indique la présence de saponines dans l'extrait [28].

### **Test de terpénoïdes**

Permet de mettre en évidence la présence de terpénoïdes. 2ml de chloroforme est ajouté à 5 ml d'extrait, puis le mélange est homogénéisé. 3 ml d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) concentré sont ajoutés au mélange. La formation d'une couleur brun-rouge à l'interface indique la présence de terpénoïdes. [28]

### **Test de tanins**

2 a 3 gouttes de chlorure ferrique ( $FeCl_3$  à 2%) sont ajoutées à 1 ml d'extrait. L'apparition d'une coloration vert foncée indique la présence de tanins catéchiques, et une coloration bleue verdâtre indique la présence simultanée des types de tanins [24]

### **II.3. Synthèse de nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de Moringa**

5 g de nitrate de zinc a été prélevé dans un bécher et dissous dans 50 ml d'eau distillée sous agitation douce pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Après avoir été totalement dissous, 250 ml de l'extrait de Morinaga ont été ajoutés dans la solution de précurseur et chauffés à une température comprise entre 60 °C et 80 °C. Le chauffage est suivie jusqu'à l'évaporation totale de l'eau et la formation d'une pâte de couleur jaune confirmant la formation de ZnO. La pâte a été transférée dans un creuset en céramique et conservée dans un four à moufle chauffé à 400 °C pendant 2 heures, avec une vitesse de chauffage de 10 °C / min.

La représentation schématique de la synthèse de nanoparticules de ZnO est montrée dans la figure 23.



**Figure 21:** les étapes de la synthèse de nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait des feuilles de Moringaoleifera

### II.4 Techniques d'analyses et de caractérisations

#### II.4.1 Diffraction de rayon X



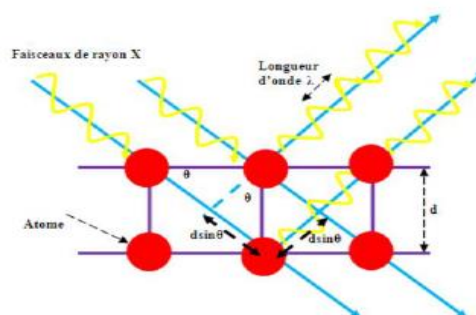
## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grand distance. Cette méthode non destructive permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données.



**Figure 22:** Diffractomètre des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueurs d'ondes inférieures à  $10 \text{ \AA}$ . Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde voisines de  $1 \text{ \AA}$ , ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde  $\lambda$ ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est – à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté [29]



**Figure 23:** Schéma de principe de diffraction des rayons X par réseau cristallin.

Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme:

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

$d$  : est la distance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  : est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique

$n$  : est l'ordre de réflexion (nombre entier)

$\lambda$  : est longueur d'onde des rayons X

### ➤ Mode opératoire

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Benchtop PROTO AXRD (figure schéma) à géométrie horizontale dans une configuration  $\theta/2\theta$  (figure 26). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $CuK_{\alpha}$ , ayant une longueur d'onde moyenne de  $1,5406\text{\AA}$ , avec une tension d'accélération de 30 KV et un courant de 20 mA. L'enregistrement du spectre de diffraction va nous permettre l'identification du matériau étudié et l'estimation de la taille des cristaux formés.

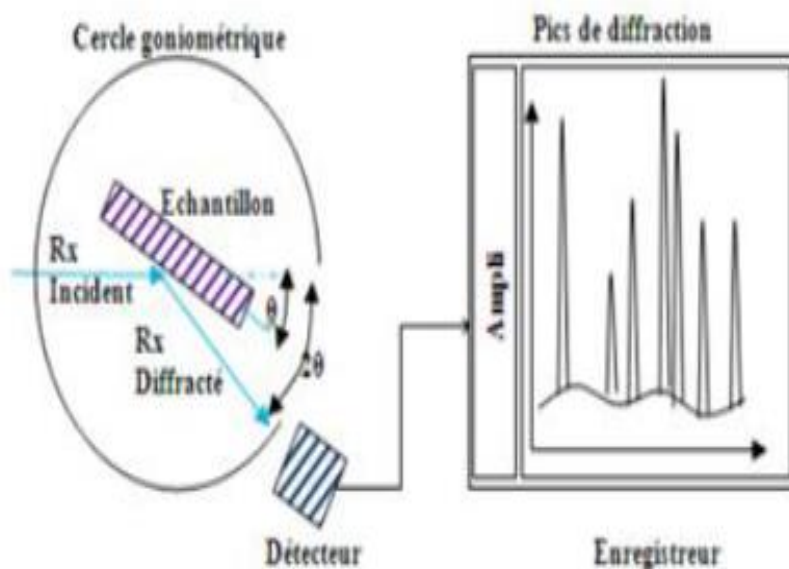


Figure 24: Illustration de la technique de mesure  $\theta / 2\theta$

#### II.4.2 La Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui utilise la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme pour toutes les techniques, la plus commune étant la spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des

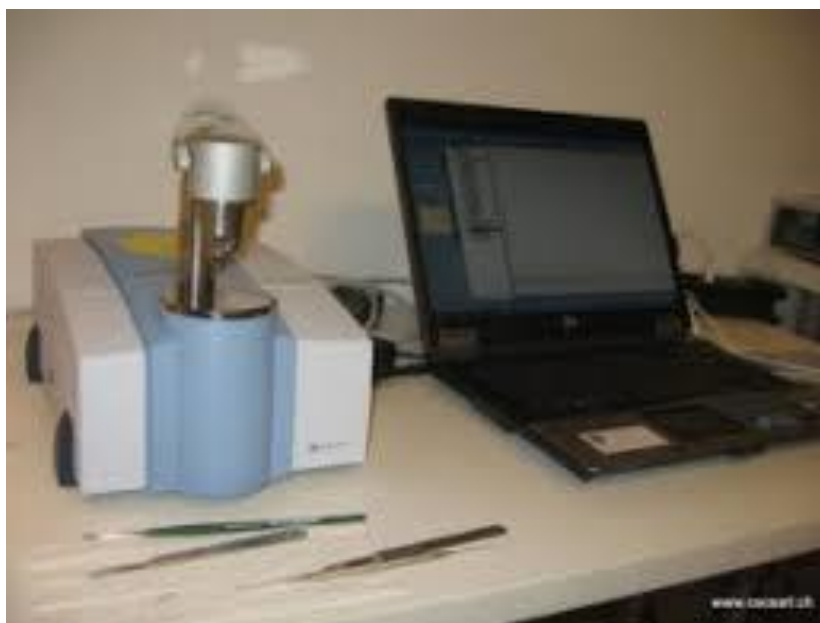
## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

---

absorptions infrarouge à des fréquences caractéristique qui peuvent être liées à des groupes chimiques.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbé à chaque longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de fourrier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Cette technique fonctionne exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de haut degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes [30]

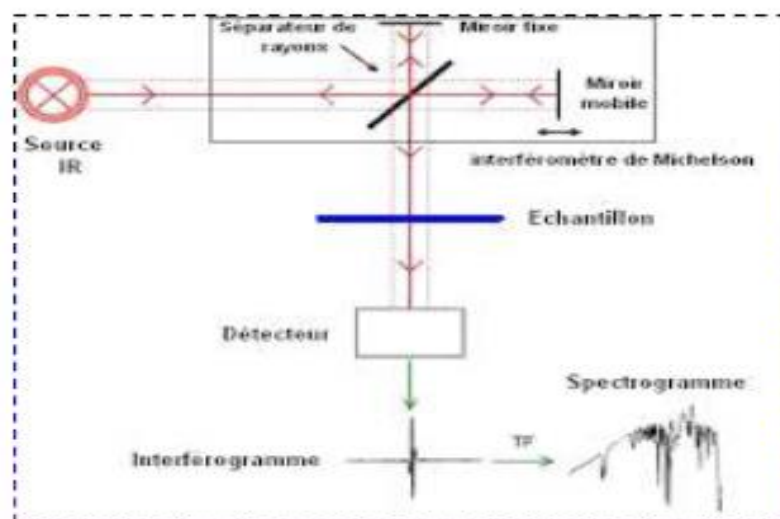


**Figure 25:** Spectrophotomètre FTIR

### Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, la théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$ ) [31]. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présentant dans le matériau. Lorsque la fréquence de champs coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crée engendre la vibration des certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons.



**Figure 26:** Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge

La source émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers l'interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est

## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

---

divisée en deux: 50% retournent à la source et 50% (2 fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons est enregistrée par détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (en fonction du temps) pour constituer un interférogramme. Fréquences qui sont directement exploitables.

### ➤ Mode opératoire

La nature des groupements fonctionnels de surface ont été analysés par un spectrophotomètre FTIR de type **Agilent technologies CARY 600 FTIR Spectrometer**. Le domaine des fréquences étudiées est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  ; ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels qui nous intéressent. Pour observer les vibrations de réseau, les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr.

### II.4.3 . Spectrophotométrie UV-Visible

#### a. définition

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. C'est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200nm-400nm), du visible (400nm – 800 nm). La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

L'intérêt de la spectrophotométrie en chimie est de caractériser une espèce chimique, de déterminer la concentration d'une espèce en solution ou de suivre la cinétique d'apparition ou de dégradation d'une espèce quelconque. [16]

#### b. Principe

La spectrophotométrie repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert. [16]

### c. La loi de Beer Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$  (figure 28)

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$ , ils en ont établi une relation empirique : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée, décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-kIC}$$

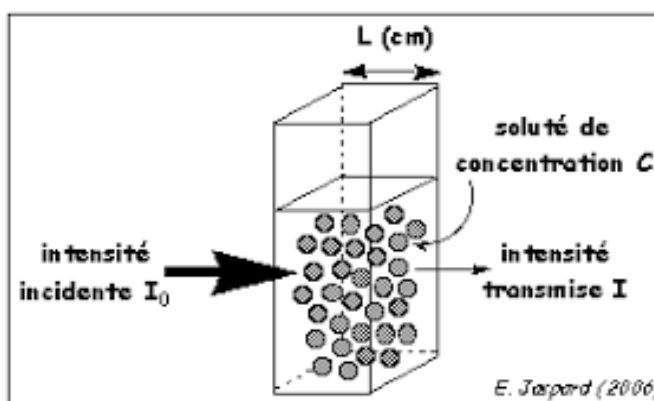


Figure 27: principe de la loi Beer-Lambert

Où :

- $I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente.
- $I$  : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- $l$  : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm);
- $C$  : est la concentration des espèces absorbantes;
- $k$  : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire  $\log(I_0/I) = k \cdot l \cdot C / 2.3 = \epsilon \cdot l \cdot C$ .

- $\log(I_0/I)$  est appelé absorbance;
- $I/I_0 = T$  est la transmission;
- $\% T$  est la transmittance;
- $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité,  $\epsilon$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur

## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

laquelle la lumière traverse la solution). Alors pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante on obtient la relation suivante [16] :

$$A = -\log(T) = \epsilon \times l \times c$$

### d. Validité de la loi de Beer Lambert

La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions:

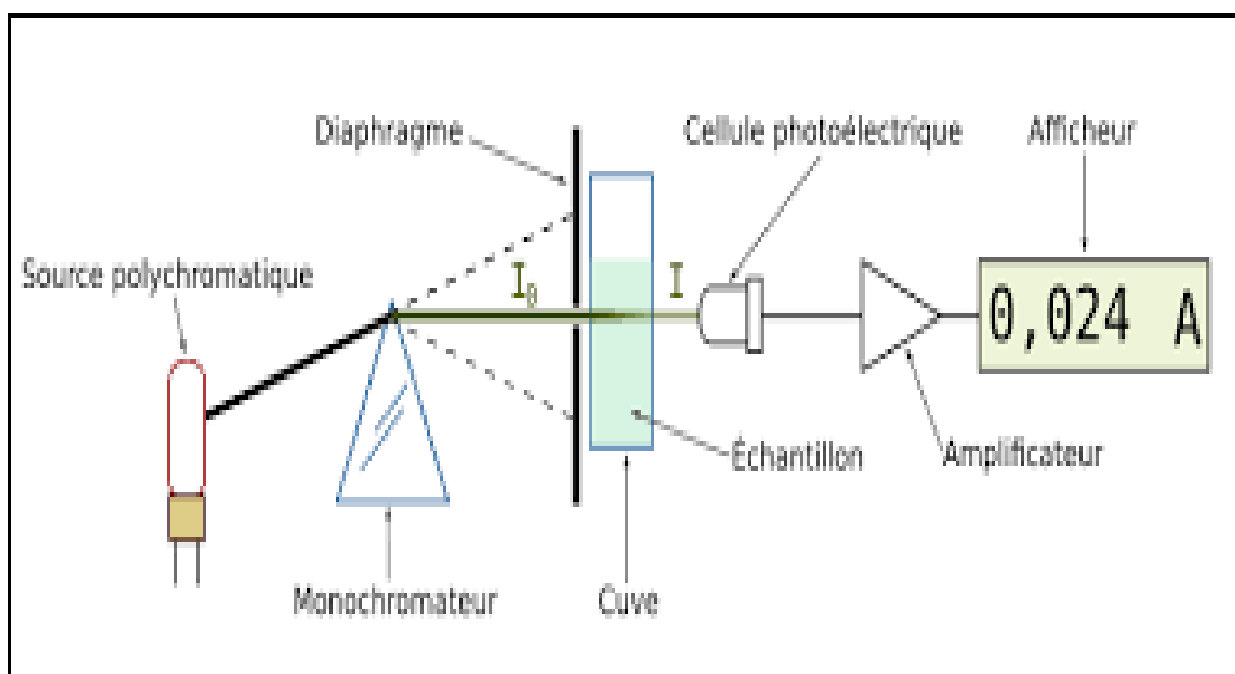
La lumière doit être monochromatique

La concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

- Les solutions doivent être homogènes;
- Le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

### e. Techniques expérimentales

L'étude des absorptions en solution aqueuse nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. Dans la figure suivante est représenté le schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible.



**Figure 28:** principe de fonctionnement du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre permet la comparaison d'un faisceau lumineux avant et après passage dans un échantillon. Il comporte :



## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

---

- Une source de lumière blanche;
- Un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde autour d'une valeur choisie;
- Une cuve qui contient l'échantillon à étudier;
- Un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse après la traversée de la cuve;
- Un écran d'affichages.

Les absorbances étudiées ne doivent dépendre que de la solution à analyser : il faut donc éliminer toutes les autres causes d'absorption à savoir, celles liées à la cuve et au solvant. En pratique, on procède à un réglage de zéro à l'aide d'une cuve contenant uniquement le solvant : cette solution s'appelle le blanc. Le blanc doit être fait à chaque fois que la longueur d'onde d'étude est changée et de préférence avant chaque mesure. [16]

### ➤ **Mode opératoire**

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du méthyle orange. Nos mesures ont été enregistré sur un spectrophotomètre de type **Cary 60 Series Spectrometer**. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous établissons ainsi, la droite de la courbe d'étalonnage de méthyle orange.

## **II.5 Test photocatalytique**

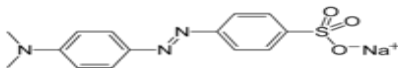
### **II.5.1 Condition expérimentales**

- Polluant : méthyle orange (MO), un colorant organique
- Photocatalyseur : nanoparticule de ZnO bio-synthétisés.
- Source d'irradiation : Lumière soleil (Mois de Mars 2020)

Le colorant Méthyle orange (MO) est un indicateur de pH, nommé aussi hélianthine. C'est une molécule organique appartenant à la famille des composés azoïque, choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Le méthyle orange présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique.

## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

**Tableau 5:** caractérisation physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange[33]

Nom IUPAC	Sodium;4[[4-(dimethylamino)phenyl]diazenyl]benzenesulfonate
Structure	
Nom chimique	Le méthyle orange; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Helianthine
Formule moléculaire	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
Point fusion	>300°C
Etat physique	Solide (poudre orange-jaune ou balance cristalline)
Solubilité	Soluble dans l'eau (200 mg/L a 25°C), légèrement soluble dans la pyrimidine, insoluble dans l'éther, l'alcool.
$\lambda_{\max}$	pH < 3,2 $\lambda_{\max}$ =505 nm pH > 4,4 $\lambda_{\max}$ =465 nm [32]
Masse molaire	327,34 g / mol

### II.5.2 Préparation des solutions de colorant

La solution mère du méthyle orange à raison de 100 mg/L est préparée par dissolution de 0,1g (100 mg) de colorant méthyle orange dans 1 L (1000 ml) d'eau distillée, dans une fiole jaugée de 1000 ml. A partir de cette solution mère, nous avons préparé ; par dilution ; plusieurs solutions filles de différentes concentration.



**Figure 29:** Les solutions de méthyle orange des concentrations 50mg/l, 25mg/l, 20mg/l, 10mg/l, 5mg/l.

### II.5.3 Spectre UV-Visible du méthyl orange

Avant d'effectuer les études de dégradation du colorant «**méthyl orange** », la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

### II.5.4 Etude paramétrique, influence des paramètres opératoires

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous :

Une solution aqueuse de méthyle orange est préparée à partir d'une solution mère de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentration. Le catalyseur ZnO est introduit sous forme de poudre en suspension, l'agitation du système est mise en route.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la

## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

---

concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint. L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 20 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple adsorbat/adsorbant. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 30 minutes. Après 30 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant  $t = 0$  de la cinétique de dégradation photocatalytique, le réacteur est mis sous irradiation solaire et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé. Elle est en général de 60 minutes ou de 90 minutes, parfois plus, si l'on cherche à atteindre la minéralisation totale ou que l'on traite des solutions concentrées. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Les échantillons sont filtrés par centrifugation. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-VIS dans les heures qui suivent le prélèvement.

### **II.5.5 Effet de la concentration de polluant.**

Pour étudier l'effet de la concentration de polluant, nous avons procédé comme suit. Nous avons préparé des solutions de méthyle orange avec différentes concentrations  $< 50$  mg/L (pH = 6,5). À partir de chaque solution, nous avons prélevés ; dans des béchers de 250 mL ; 50 mL de solution de polluant. Une quantité connue de ZnO (0,25g/L et 0,5 g / L) est rajoutés au moment de début de l'expérience.

## [Chapitre II: Matériels et méthodes]

---

1. la solution est agitée continuellement pendant 30 min à l'obscurité dans le but d'atteindre l'équilibre d'adsorption.
2. les béchers en face a lumière de soleille. A temps fixe, on prélève des échantillons de la solution, centrifugé pour éliminer les particules de ZnO.
3. La concentration restante est déterminée par mesure de l'absorbance à la longueur l'onde 464 nm avec spectromètre de type UV/Vis.

Les solutions de colorant MO de concentrations 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 100 mg/l ont été préparées dans de l'eau distillée. Les expériences ont été réalisées sur des volumes de 50 ml de suspension composée de la solution de colorant et une quantité de ZnO. La suspension obtenue est modérément mélangée par des agitateurs magnétiques. La séparation solide-liquide est assurée par une centrifugeuse à 5000 rpm pendant 10 min. Le surnageant est systématiquement analysé à 464 nm dans un spectrophotomètre. Les expériences ont été réalisées en absence puis en présence de la lumière solaire. Dans l'obscurité, nous recherchons l'effet de l'adsorption très compétitive avec la photo-catalyse. La présence de la lumière déclenche le processus photocatalytique, si le matériau est photosensible.

### **II.5.6 Effet du temps de contact**

Des suspensions aqueuses de ZnO sont préparées par addition d'une quantité de matériau à la solution (50 ml) contenant le colorant à une concentration bien définie. Le mélange est agité dans l'obscurité pendant 30 min afin d'établir l'équilibre d'adsorption. Les béchers sont par la suite exposés à la lumière pendant 120 min et des prélèvements sont réalisés chaque 30 min pour analyse UV/visible.

### **II.5.7 Effet de la dose de catalyseur**

Cette étude a été effectuée en utilisant une concentration initiale égale à 10 mg/l (pH = 6,5). Nous avons utilisés deux doses de catalyseurs différents :

- Rapport de 250 mg/1000 mL
- Rapport de 500 mg/1000 mL

La cinétique de dégradation est ensuite suivie en fonction du temps pour les deux rapports.

**Chapitre III: Résultats et discussion**

## [Chapitre III: Résultats et discussion]

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus de la synthèse des nanoparticules de ZnO en utilisant l'extrait de plante Moringa. La caractérisation des nanoparticules obtenues est ainsi reportée. En effet les nanoparticules de ZnO préparés ont été caractérisées au moyen de la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et la spectroscopie FTIR. De plus nous avons exploités les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnO dans la dégradation du méthyle orange sous irradiation solaire.

### III.1. Analyse chimique de l'extrait du Moringa.

Généralement l'extrait de plante est utilisé comme substituant potentiel des agents stabilisants et réducteurs en raison de la combinaison de ses bio-composants tels que les terpénoïdes, les alcaloïdes, les phénoliques, les tanins, les protéines, les acides aminés et les saponines.

Le test de dépistage photochimique a été réalisé en utilisant l'extrait aqueux de feuilles de Moringa. Comme le montre le tableau suivant, les phénols et les flavonoïdes sont les principaux constituants chimiques présents dans l'extrait de feuilles de Moringa.

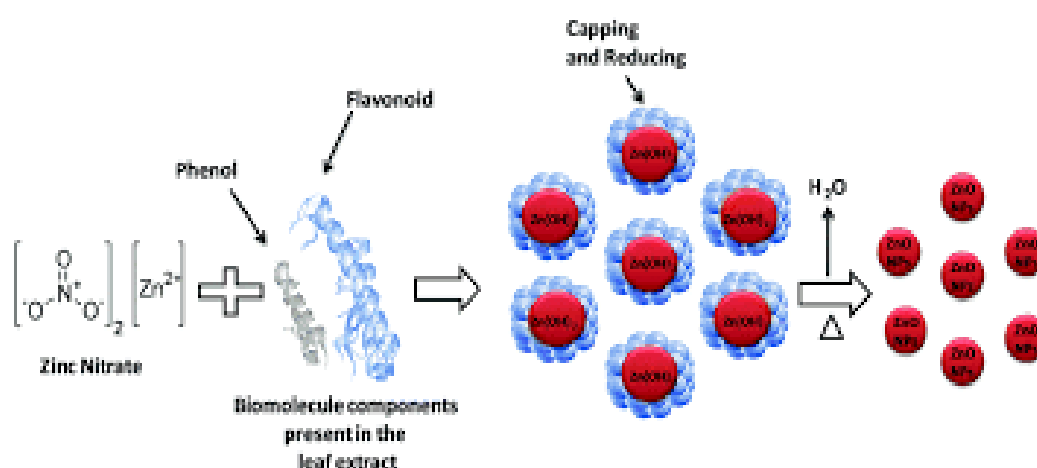
**Tableau 6:** analyse préliminaire de sélection

Métabolite secondaire	résultat
Terpénoïdes	+
Saponine	+
Alcaloïde	+
flavonoïdes	+
Tannins	+

+ : présence de métabolite secondaire dans le milieu.

De nombreux rapports ont précisé que les phénols et les flavonoïdes sont impliqués dans la bio-réduction, la formation et la stabilisation des oxydes métalliques. La présence de groupes -OH dans le phénol et les flavonoïdes est responsable de la réduction du nitrate de zinc en ZnO.

Auparavant, les chercheurs ont signalé que des groupes C=O, C=O-C, et C=C de composés hétérocycliques pouvaient agir comme stabilisants (Figure) [28]. Le mécanisme de formation de ZnO est montré dans la **Figure 30**. En effet, les phénols et les flavonoïdes contenus dans l'extrait de feuilles aqueuses se lient à la surface du zinc dans le nitrate de zinc pour activer la formation de nanoparticules de ZnO et également contrôler leurs tailles.



**Figure 30:** mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO

Les phénols et les flavonoïdes sont des métabolites secondaires qui sont presque présents dans toutes les plantes médicinales. Ils auraient servi de bio-réducteurs d'ions métalliques en milieu aqueux et présentent un large éventail d'activités biologiques, y compris une activité antioxydant et anti-cancérigène [28].

## III.2. Caractérisation des nanoparticules de ZnO

### III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction de rayons X de nanoparticules de ZnO est montré dans la **Figure 31**. La comparaison avec les données des fichiers **JCPDS** montre que la poudre obtenue n'est autre que ZnO pur avec une structure hexagonale de type wurtzite.

Les plans de réflexion visibles sont 110, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 202, et les angles de diffraction correspondants sont  $31,64^\circ - 34,29^\circ - 36,27^\circ - 47,48^\circ - 56,47^\circ - 62,80^\circ - 66,35^\circ - 67,71^\circ - 69,10^\circ - 76,83^\circ$ . Les pics obtenus correspondent au **JCPDS NO: 36-1451** et confirment la phase hexagonale de ZnO (structure wurtzite). Les pics de diffraction nets et étroits indiquent la nature cristalline pure du matériau. Le pic de diffraction maximum observé au plan (101) et la taille cristalline ont été calculés en utilisant la formule de Scherrer,

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)}$$

Où,

D : est la taille des particules

$\lambda$  : est la longueur d'onde de la rayonne X

$\beta$  : est la moitié de la largeur maximale du pic



La taille cristalline moyenne des nanoparticules de ZnO s'est avérée être de 59 nm.

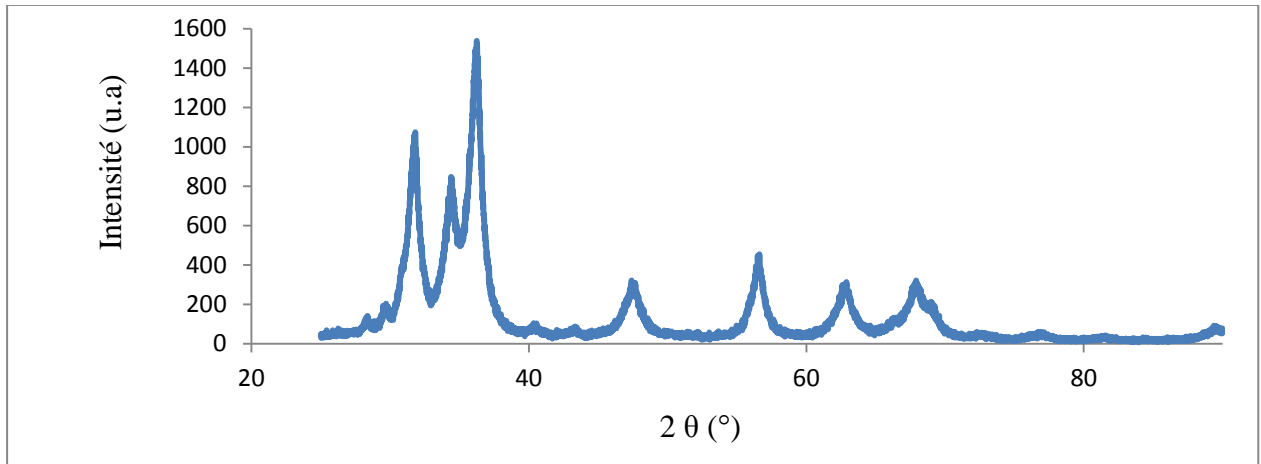


Figure 31: Spectre DRX de ZnO

### III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur les groupements fonctionnels à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans l'oxyde de zinc.

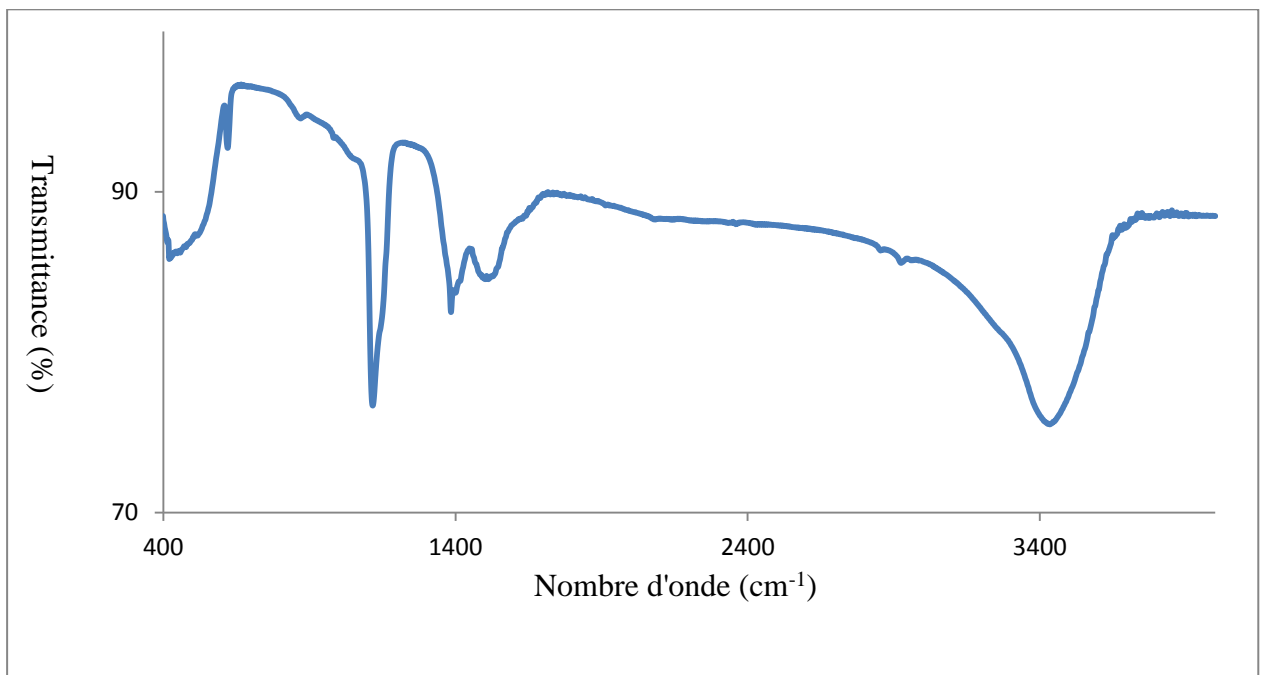


Figure 32: Spectre FTIR des NPs de ZnO.

Le spectre FTIR montre la présence de liaisons dues à la fréquence d'élongation -OH autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons enregistré également des modes de vibrations aux nombres d'onde égaux à  $1381\text{ cm}^{-1}$  et  $1478\text{ cm}^{-1}$  attribués aux mode de vibration stretching asymétrique et symétrique de la liaison double C=O. La région entre  $400$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison métal-oxygène. En plus des bandes d'absorption des biomolécules utilisées comme réduction et stabilisation (agents de coiffage), la bande large avec un maximum à  $420\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de liaison Zn-O.

### III.3. Activité photocatalytiques de méthyle orange

#### III.3.1. Spectre UV-Visible du méthyle orange

Le spectre d'absorption UV-VIS du méthyle orange (**Figure 33**) a été obtenu par un balayage spectral, entre  $200$  et  $800\text{ nm}$  d'une solution à  $10\text{ mg/L}$ . Ce spectre montre bien que la longueur d'onde du maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) du méthyle orange est située vers  $464\text{ nm}$ .

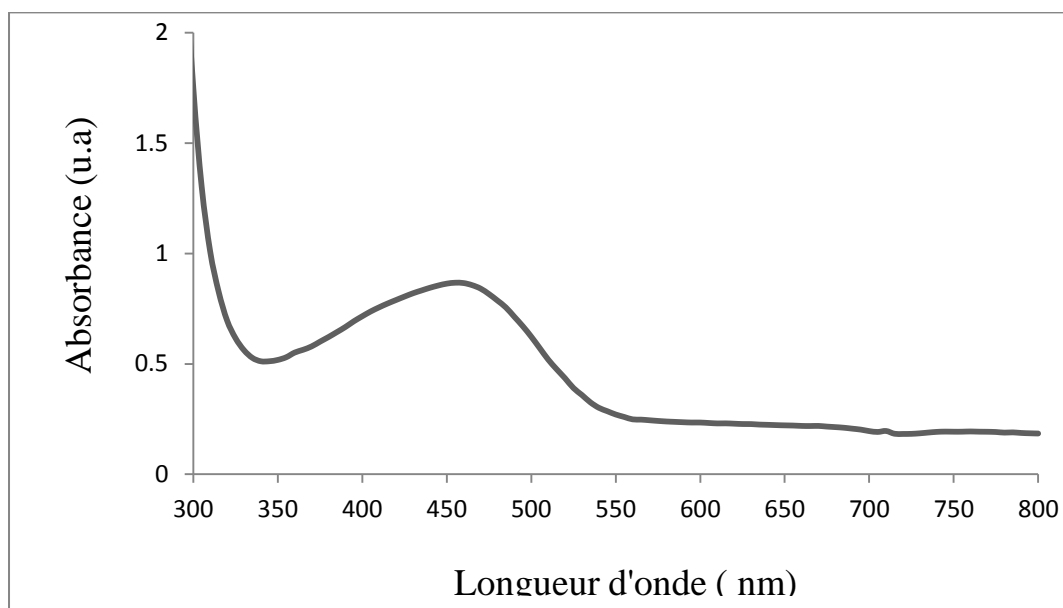
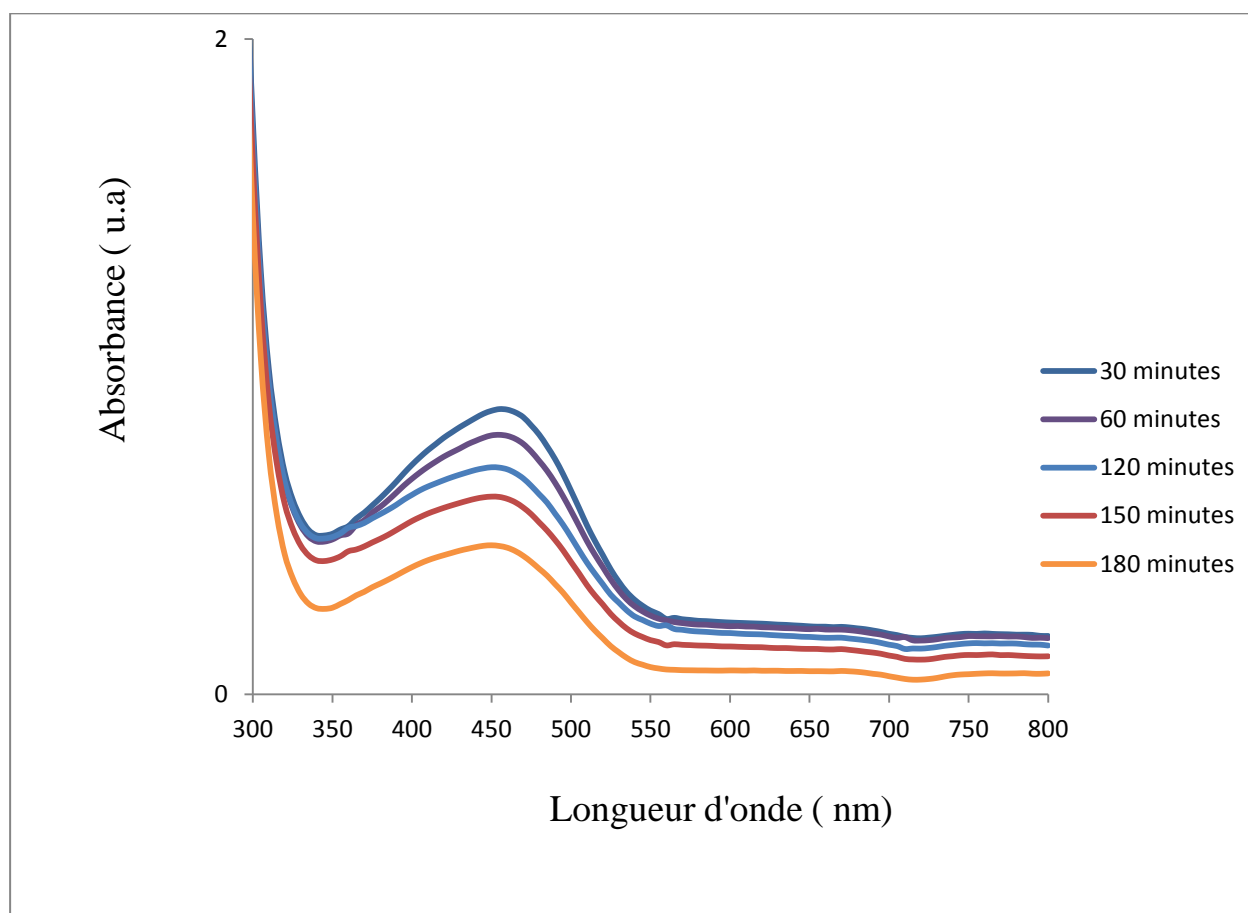


Figure33 . Spectre d'absorption UV-VIS du méthyle orange

#### III.3.2. Suivi cinétique de la photodégradation du méthyle orange

La **figure 34** présente la cinétique de la dégradation photo-catalytique en présence photocatalyseurs élaborés ; l'oxyde de zinc ; sous irradiation solaire. Nous remarquons une diminution progressive de l'absorbance, celle-ci est due à la dégradation des molécules de méthyle orange. En

effet, en présence de ZnO et sous irradiation solaire, on observe une disparition de la moitié du colorant au bout de 180 minutes pour l'oxyde préparée.



**Figure 34 :** Suivi cinétique de la dégradation du MO sous radiation solaire

Ceci permet de confirmer que l'activité photo-catalytique de la réaction est due à la présence de ZnO qui va absorber les radiations solaire pour produire des espèces très réactives ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui conduiront à la dégradation du colorant en solution. Le photo-catalyseur élaboré révèle une efficacité photo-catalytique intéressante. Celle-ci peut être due à la taille des particules beaucoup plus petite dans le cas du catalyseur obtenu.

### III.3.3.Effet du catalyseur ZnO sur la photodégradation de Méthyle orange

La quantité de photocatalyseur est un paramètre important pouvant affecter le processus de dégradation (taux et cinétique). Par conséquent, pour étudier la relation entre la concentration du photocatalyseur et évaluer la constante de dégradation, les conditions opératoires sont les suivantes:

- Concentration initiale de MO: 10 mg/l,
- Dose du catalyseur: 0,25 g/l et 0,5g/l,

### [Chapitre III: Résultats et discussion]

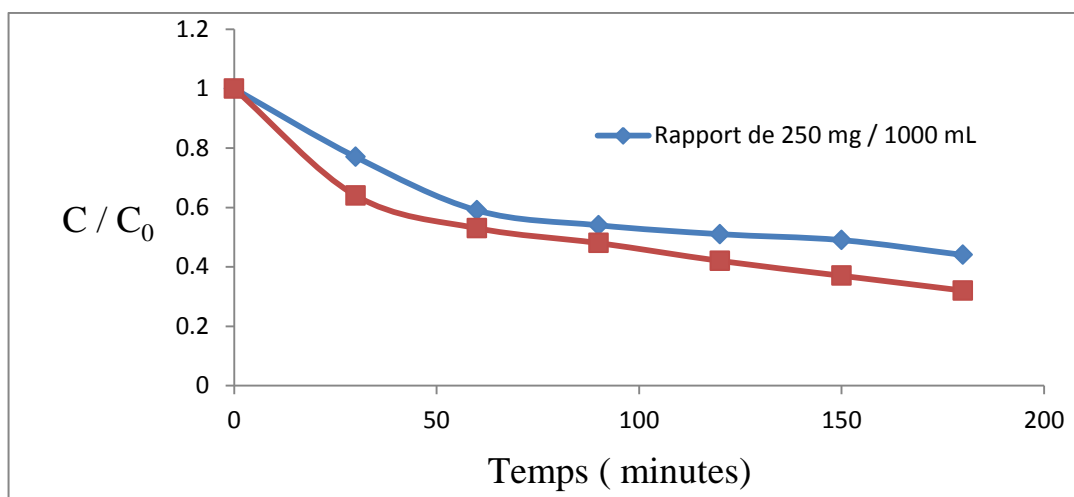
---

- $pH$  de la solution:  $6 \pm 0,1$ ,
- Température ambiante
- Agitation magnétique : modérée,
- Temps de traitement: 2h (120min)

La figure 35 présente le changement de couleur des solutions lors de la dégradation photocatalytique du MO en présence de ZnO. On observe que le méthyle orange devient incolore pour une dose de catalyseur de 0,5g/l et après 120 min d'irradiation sous les rayons solaires pendant 11h à 13h le jour de 12/03/2020, ce qui est expliqué par sa dégradation.

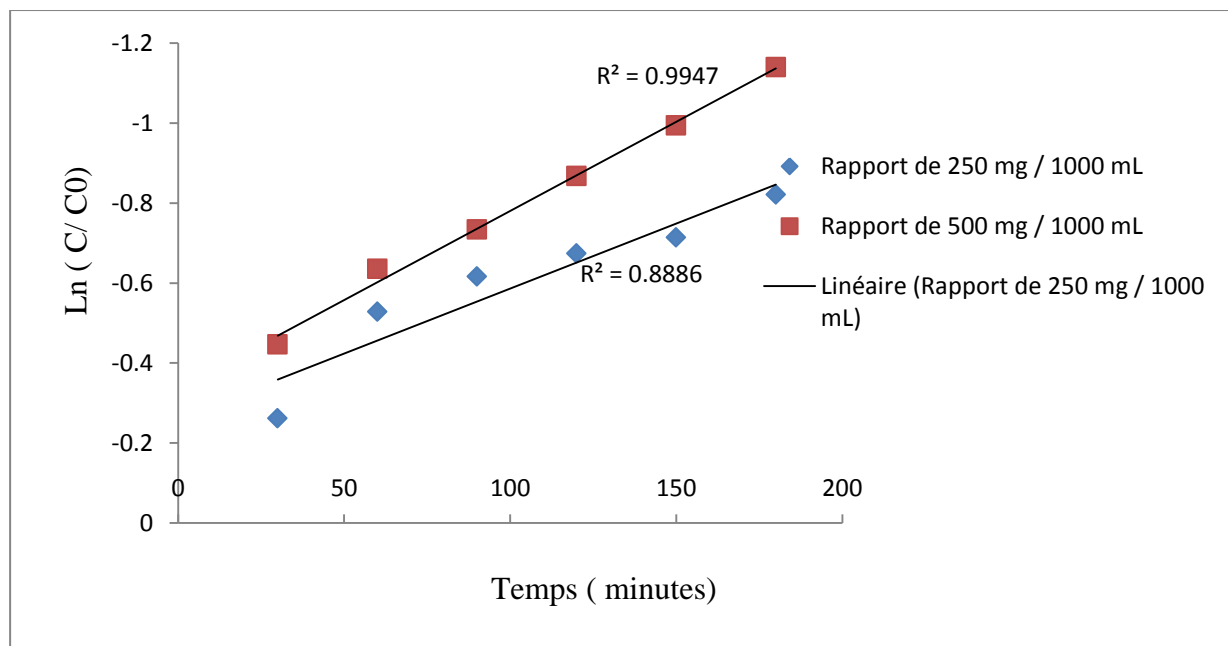


**Figure 34:** changement de couleur de méthyle orange en fonction de temps d'irradiation en présence de ZnO.



**Figure 35 :** Variation de  $C / C_0$  en fonction du temps

Le tracé de  $\ln (C_0/C_t) = f(t)$ , avec  $C_0$  et  $C$ , sont respectivement, la concentration initiale et la concentration du au temps  $t$  d'irradiation, illustrant la cinétique de dégradation de méthyle orange est donné sur la **figure 36**. Les courbes obtenues sont linéaires avec des coefficients de corrélation de 0,8886 et de 0,9947. Ces droites montrent que la réaction de photodégradation mise en jeu dans ce travail obéit à une cinétique du premier ordre. D'autre part et D'après la même figure, nous remarquons une augmentation de la quantité dégradée du méthyl orange avec l'augmentation de la dose du catalyseur (rapport  $\text{mg ZnO} / 1000 \text{ mL}$ ).



**Figure 36 :** Variation de  $\ln (C / C_0)$  en fonction du temps

## [Chapitre III: Résultats et discussion]

### III.3.4.Effet de la concentration initial

Dans le souci d'investiguer l'effet de la concentration du polluant sur l'activité catalytique des nanoparticules de ZnO, nous avons réalisé une comparaison qui consiste en la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à différentes concentrations initiales et cela après 120 minutes d'irradiation solaire en présence de ZnO. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 8**. Nous constatons une diminution du rendement de l'efficacité photocatalytique avec l'augmentation de la concentration du méthyl orange. Ce résultat bien connu dans la littérature provient du fait qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du semi-conducteur. Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le photocatalyseur, réduisant ainsi son activité.

**Tableau 8.** Effet de la concentration initiale sur le rendement photocatalytique de ZnO.

Numéro	1	2	3	4	5
$C_0$	50 mg/l	25 mg/l	20 mg/l	10 mg/l	5 mg/l
Absorbance avant	0,8918	0,5709	0,4939	0,3462	0,1133
Absorbance après	0,2121	0,1398	0,1291	0,1085	0,0614
Rendement en % ( $C/C_0$ )	23,7 %	24 %	26 %	31 %	54 %

\*L'absorbance mesurée après 120 min, dose de ZnO=3g/l, temps d'irradiation 120 min.

## Conclusion

---

**Conclusion générale**

## Conclusion

---

### Conclusion générale.

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés photocatalytique des nanoparticules de ZnO pur, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physico-chimiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en terme d'applications dans la chimie de l'environnement.

La méthode utilisée pour préparer les nanoparticules de ZnO est la synthèse verte en utilisant l'extrait des feuilles de *Moringa Oliveira* L. Et dans lequel il y a moins d'utilisation de produits chimiques et cela pour s'éloigner durisque de pollution qui peut être causé par certaines substances.

Les résultats ont montré que ces particules pourraient être synthétisées aux conditions optimales. Ce qui conduit à l'octroi de nanoparticules de taille moyen d'environ 59 nm. Ces nanoparticules sont très utilisées dans le domaine du raffinage comme catalyseur et dans le domaine de la pétrochimie comme antioxydant grâce à leurs propriétés catalytiques. Les nanoparticules de ZnO sont caractérisées à l'aide de spectroscopies FTIR et la diffraction des rayons X. La caractérisation par FTIR nous a permis de confirmer l'existence de la liaison Zn-O. Ainsi le spectre de DRX confirme la phase cristalline hexagonale caractéristique de l'oxyde de Zinc.

Nous avons effectué des tests pour étudier l'effet du catalyseur sur la décomposition d'un polluant organique et nous avons choisi de méthyle orange différentes conditions opératoire pour tester le catalyseur (Temps d'irradiation, Concentration initial, Dose du catalyseur). L'effet de la concentration initiale en polluant sur la cinétique de dégradation a été étudié en choisissant des concentrations entre 5 et 50mg/l, quant à la cinétique de dégradation, nous avons effectué des tests a différentes intervalles de temps variant entre 30 et 180 minutes.

Le temps nécessaire pour la décontamination est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale de méthyle orange est importante, plus le rendement de la décoloration diminue. Il est à retenir, que la photocatalyse avec ZnO est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

La quantité du photocatalyseur est un paramètre important pouvant affecter le processus de dégradation. Dans notre étude, nous avons utilisé deux concentrations du ZnO sont 0,25g/l et 0,5g/l La dose de 0,5 g /L donne une meilleur activité photocatalytique. En effet, pour la dégradation de



## Conclusion

---

10 mg/L de méthyle orange, nous avons obtenus une décoloration complète pour une durée optimale de 120 minutes d'irradiation.

Enfin, La synthèse verte à l'aide des feuilles de *Moringa oleifera* L est une méthode non toxique, peu coûteuse, simple à mettre en évidence. C'est pourquoi nous recommandons les entreprises algériennes à compter sur cette méthode pour synthétiser les nanoparticules d'oxydes métalliques.

## Bibliographie

- [1] [www.futura-sciences.com/maison/définition/maison-eau-usée-10647/](http://www.futura-sciences.com/maison/définition/maison-eau-usée-10647/).
- [2] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/traitement-des-eaux-usées>.
- [3] w.fresenius et I.Fresenius.1990.Technologie des eaux résiduaires (production collective, traitement et analyse des eaux résiduaires), 1160
- [4] Dégradation photocatalytique du colorant textile ecarlate solophényle BNLE-Utilisation du TiO<sub>2</sub> supporté sur papiecellulosique page 3
- [5] Contribution à l'étude de l'efficacité du traitement de eau usée de la station d'épuration de corps gras de Bejaia (CO.GB) la belle après ensemencement page 10-11.
- [6] Aussel H, Dornier .G.2004 le traitement des eaux usées .Institut National De Recherche Et De Sécurité paris 148.
- [7] Molilins. Rozen-Rechels D, stankuic M, 2013 traitement des eaux usées, centred'enseignement et de Recherche sur l'environnement et la société.
- [8] procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers: de la conception d'un pilote à la validation de modèle page 40,38
- [9] <https://www.safewater.org/french-fact-sheets/2017/2/7/traitemen-eaux-usées>
- [10] Communauté de communes de la vallée d'Abondance Disponible sur <http://www.valeedabondance> de fonctionnement consulté le 28 Mars 1017.
- [11] <https://www.canal-4.tv/video/université-de-tous-les-savoirs/la-catalyse.1888>.
- [12] La photocatalyse: dépollution de l'eau et de l'air et matériaux techniques-ingenieur.fr
- [13] J.M.Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous to the removal today 53 (1999) 115-129.
- [14] Rajeev Kumar,Zero valent Ag deposited TiO<sub>2</sub> for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation colloids and interface science communication 5 (2015) 1-4
- [15] Hellali Siham application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) 2012.
- [16] etude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industries par les procédés photocatalytiques en présence de (UV-ZnO)

- [17] I.Arslan, I.A.Balcioglu, D.W.Bahnmann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dye house effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysis, applied catalysis B : Environmental 26,193-206,2000.
- [18] N.Lydakis-Simantiris, D.Riga, E.Katsivela, D.Mantzavinos, and N.Xekoukoulotakis, TiO<sub>2</sub> assisted photocatalytic disinfection spring water and biologically treated municipal waste water.
- [19] T.E.Agustina, H.M.Ang, V.K.Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on waste water treatment, journal of photochemistry and photobiology C photochemistry Reviews 6,264-273,2005
- [20] Ilamin A, Elsanousi. A synthesis of ZnO Nanostructures and their photocatalytic Activity. Journal of Applied and industrial sciences, April 2013, 1(1): 32-35.
- [21] Hannane. Benelmadjat, 2011: Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, thèse p 87
- [22] Larbidi Herissi, Elaboration par pulvérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (2008).
- [23] Elaboration par <<SPRAY PYROLYSE>> Et caractérisations optique et électrique de couches minces d'oxydes métalliques: effet de la molarité et du recuit 2016/2017
- [24] Teneur en composés phénoliques et activité antioxydante d'extrait au méthanol des feuilles de MORINGA OLEIFERA 2016/2017.
- [25] Dr Angela Ra Lezomaev al andy (La moringa) Antanarivo (Madagascar) juillet 2006.
- [26] O. Badri, S. Fanni: les caractéristiques physico-chimiques et biochimiques de poudre de feuilles du Moringaoleifera 2015
- [27] [www.fondationensemble.org](http://www.fondationensemble.org).
- [28] [www.rsc.org/](http://www.rsc.org/) synthesis, Anti-bacterial, Antiarthritic, Anti-oxidant and in vitro cytotoxicity Activities of ZnO NPs using leaf extract of tectona grandis
- [29] S.Fishers Wong, xiaohuipeng, shelagh palma, Nicholas, staislaus, effect of morphology of ZnO NPs on their toxicity to marine algae aquatic toxicology, 102, 2011, 186-196
- [30] R.Ondo-Ndong, F.Pascal-Delannoy, Aboyer, A Giani, Foucaran, Material science and Engineering B97 (2003) 68-73.
- [31] Deepali Sharma, Jasper, Pajput, Mohinderkaur, Sharma synthesis of ZnO NPs 519, 2010, 1224-1229.

[32] [http// www.sciences-en ligne.com/Dist/Data/Ressources/Lic2/chimie/chi-exp](http://www.sciences-en ligne.com/Dist/Data/Ressources/Lic2/chimie/chi-exp).

[33] préparation de composites bentonite /p4vp-Application à l'adsorption de colorants université  
Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.

## RESUME

Les nanoparticules de ZnO ont des propriétés uniques et de ce fait ils sont présent dans plusieurs domaines industriels comme autonettoyant, absorbeur d'UV, agent de dépollution, antioxydant, catalyseur.....etc.

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par synthèse verte en utilisant le nitrate de zinc, l'eau distillée et l'extrait des feuilles de Moringa Oleifera. Les matériaux obtenus sont caractérisées à l'aide de spectroscopies FTIR et la DRX.

Nous avons également testé les propriétés photocatalytiques du matériau obtenu vis-à-vis de la photodégradation du méthyl orange. Les nanoparticules de ZnO montrent une décoloration de 100 % d'une solution de 10 mg/L de colorant, pour une durée optimale de 120 minutes d'irradiation et une dose de catalyseur de 0,5 g/L. D'autre part, nous avons constaté que plus la concentration initiale de méthyle orange est importante, plus le rendement de la décoloration diminue.

**Mots clés:** synthèse vert, photocatalyse, Moringa Oleifera, ZnO, methyl orange

## ملخص

ZnO تتميز الجسيمات النانوية بخصائص فريدة لذا فهم موجودون في العديد من المجالات الصناعية مثل التنظيف الذاتي، وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية، ومضاد للبكتيريا، وعامل مزيل للأكسدة، ومضاد للأكسدة أو محفز ... إلخ.

تم تصنيع الجسيمات النانوية ZnO عن طريق التوليف الأخضر باستخدام نترات الزنك والمياه المقطرة وأوراق Moringa Oleifera وتتميز باستخدام الأشعة فوق البنفسجية و RX ومطيفية الأشعة تحت الحمراء.

تم دراسة التحفيز الضوئي لـ ZnO NPs (10mg/l)

المنتجة لتحلل الصبغة الميثيل البرتقالي تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية، حيث ظهر لنا تناقص تركيز صبغة MO وهو ما يبين الكفاءة التحفيزية لـ ZnO NPs و عدد يظهر ارتفاع النسبة المئوية لتحلل الملون

الكلمات المفتاحية: التوليف الأخضر، المورينغة، أكسيد الزنك، الميثيل البرتقالي