

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



*Domaine :* **SCIENCE DE LA MATIERE**

*Filière :* **CHIMIE**

*Spécialité :* **CHIMIE PHYSIQUE**

## **Mémoire de Master**

*Thème*

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc par différentes méthodes pour une application en photocatalyse**

*Présenté par :* **Ben Hadji Lydia**

**Si Fodil Sara**

*Soutenu publiquement, le 29 /09/2022 devant le Jury composé de :*

**ALLAM Djaouida**  
**HOCINE Ouahiba**  
**AZIRI Sabrina**  
**BOZETINE Hakima**

**MCA**  
**MCB**  
**MCB**  
**MCA**

**UMMTO**  
**UMMTO**  
**UMMTO**  
**UMMTO**

**Présidente**  
**Examinatrice**  
**Promotrice**  
**Co-promotrice**

*Session 2021 / 2022*

## **REMERCIEMENTS**

*Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu à remercier Dieu pour nous avoir aidé et donné la force, le courage et la patience durant toutes ces années d'études.*

*Nous tenons ensuite à exprimer notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à notre promotrice **Madame Sabrina AZIRI**, Maître de conférences classe B à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour ses précieux conseils, sa patience et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.*

*Nous lui exprimons particulièrement toute notre reconnaissance pour nous avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques indéniables et sa qualité humaine qui nous a beaucoup encouragés. Son aide dans la rédaction de ce mémoire a été de beaucoup pour présenter un mémoire de Master digne de ce nom.*

*Nous remercions également notre co-promotrice : **Madame Hakima BOZETINE**, Maître de Conférences classe A à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour l'aide dans l'interprétation des résultats, pour ses conseils et pour nous avoir fait bénéficier de sa compétence que nous avons tant appréciée.*

*Nous exprimons également nos remerciements aux membres du jury, **Madame Djaouida ALLAM**, Maître de Conférences classe A à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou et **Madame Ouahiba HOCINE**, Maître de Conférences classe B à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de juger notre travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon père : qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Ma mère : qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien et tous les sacrifices consentis ainsi que ses précieux conseils et son assistance et sa présence dans ma vie, qu'elle reçoit à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes meilleurs sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mes sœurs : Amel et Kahina ainsi qu'à leurs chers enfants qui ont toujours été ma source de joie et de bonheur.*

*Mes frères : Karim, Yacine, Fouad et Mhana qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité. Ainsi qu'à mon binôme Sara. A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin surtout à une personne particulière pour que ce projet soit possible, je vous dis merci du fond du cœur.*

***Lydia***

## Dédicaces

J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à mes très chers parents ma source de vie, d'amour et d'affection et aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments, pour l'intérêt qu'ils n'ont jamais cessés de porter à mes études et pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien être et pour me voir un jour réussir. Je tiens à leur dire que je suis fière d'avoir de tels parents.

A mon très cher fiancé, à mon compagnon de vie, à celui qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider vers le bon chemin et cela par ces précieux conseils, mon amour et mon respect.

A mes chers frère Abderrahmane et Massil, source de soutien, de force et d'espoir

A ma grande mère, qui m'a toujours soutenu, source de tendresse et de motivation

A mes chères cousines Manel et Faiza, mes sœurs, source de soutien et confiance

A mes deux tentes Malika et Hakima, source d'espoir et de motivation

A ma petite princesse Hanane, source de l'innocence et de joie

A mes meilleures amies Maya et Lydia, ma chère amie avant d'être mon binôme

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

A vous chers lecteurs

J'exprime ma gratitude...

**Sara**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Partie bibliographique.....</b>	<b>3</b>
I.1 La photocatalyse .....	3
I.1.1 Définition de la photocatalyse .....	3
I.1.2 Principe de la photocatalyse hétérogène .....	3
I.1.3 Quelques facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	5
I.1.4 Avantages de la photocatalyse.....	5
I.2 Oxyde de zinc comme photocatalyseur .....	5
I.2.1 Définition de ZnO .....	5
I.2.2 Propriétés de ZnO .....	6
I.2.3 Méthodes de synthèses de ZnO .....	8
I.2.3.1 Méthodes chimiques .....	8
I.2.3.2 Méthodes physiques.....	8
I.2.4 Domaines d'utilisation nanoparticules de ZnO .....	8
I.3 Les colorants .....	9
I.3.1 Définitions et structure des colorants.....	9
I.3.2 Classification des colorants .....	10
I.3.3 Impact des colorants sur l'environnement et la santé de l'être humain .....	11
I.3.4 Application des colorants .....	11
I.3.5 Le colorant Orange G.....	12
<b>Chapitre II : Méthodes de préparation et de caractérisation .....</b>	<b>14</b>
II.1 Equipement utilisés.....	14
II.2 Produits utilisés.....	15
II.3 Synthèse des nanoparticules de ZnO .....	15
II.3.1 Méthode co-précipitation .....	15
II.3.2 Méthode sol-gel.....	15
II.3.3 Méthode micro-ondes .....	15
II.4 Techniques de caractérisations .....	16
II.4.1 Spectroscopie UV-Visible .....	16
II.4.2 Spectroscopie infrarouge .....	16
II.4.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) .....	17
II.4.4 Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller).....	18
II.5. Expériences de photo-dégradation de l'orange G.....	19

II.5.1 Solutions de colorant orange G .....	19
II.5.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale.....	19
II.5.3 Protocole expérimental .....	19
<b>Chapitre III : Résultats et discussions .....</b>	<b>21</b>
III.1 Caractérisation des nanoparticules de ZnO .....	21
III.1.1 Caractérisation par UV-Visible :propriétés optiques .....	21
III.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	22
III.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	23
III.1.4 Caractérisation par BET .....	24
III.2 Résultats des tests photocatalytiques .....	25
III.3 Cinétiques de photodégradation .....	27
III.4. Effet de la concentration .....	29
III.5 Stabilité des nanoparticules de ZnO synthétisées par micro-ondes .....	30
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>33</b>

<b>Figure I.1</b> : Mécanisme de dégradation de base de la photocatalyse.....	3
<b>Figure I.2</b> : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme synthétique ..	6
<b>Figure I.3</b> : Différentes phases/structures de réseau des nanoparticules de ZnO .....	7
<b>Figure I.4</b> : Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et les sites tétraédriques ZnO.....	7
<b>Figure II.1</b> : Photographies de quelques appareils utilisés .....	14
<b>Figure II.2</b> : Photographie représentant le Spectrophotomètre UV-visible.....	16
<b>Figure II.3</b> : Photographie représentant La spectroscopie Infrarouge.....	17
<b>Figure II.4</b> : Photographie de l'appareil MEB .....	18
<b>Figure II.5</b> : Photographie de l'appareil BET .....	18
<b>Figure II.11</b> : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'orange G ...	19
<b>Figure III.1</b> : Spectres d'absorption UV-visible de ZnO synthétisé par différentes méthodes .....	21
<b>Figures III.2</b> : Spectres infrarouge de la poudre de ZnO synthétisé par différentes méthodes .....	22
<b>Figure III.3</b> : Analyse par microscopie électronique à balayage de ZnO synthétisé par différentes méthodes.....	23
<b>Figure III.4</b> : Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> de ZnO synthétisé par différentes méthodes .....	24
<b>Figure III.5</b> : l'évolution du spectre UV de dégradation de l'OG en absence de ZnO .....	25
<b>Figure III.6</b> : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du colorant OG en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO .....	26
<b>Figure III.7</b> : Dégradation de l'OG en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence de ZnO .....	27
<b>Figure III.8</b> : Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction de dégradation de l'OG seul et en présence de ZnO .....	28
<b>Figure III.9</b> : Stabilité des nanoparticules de ZnO synthétisées par méthode micro-ondes ....	31

<b>Tableau I.1</b> : Quelques caractéristiques de ZnO .....	6
<b>Tableau I.2</b> : Classification des colorants.....	11
<b>Tableau I.3</b> : Structure moléculaire et caractéristiques physico-chimiques de l'orange G .....	13
<b>Tableau II.1</b> : Noms et formules chimiques des produits utilisés .....	15
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs de l'énergie de gap des trois catalyseurs .....	12
<b>Tableau III.2</b> : Surfaces spécifiques, diamètres des pores et volume total des pores des trois catalyseur .....	25
<b>Tableau III.2</b> : Constantes de vitesse de dégradation de l'OG en absence et en présence des différents photocatalyseurs .....	29

### Symboles

C : concentration finale du colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_0$  : concentration initiale du colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$E_g$  : Énergie du gap (eV)

$k_{\text{app}}$  : la constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )

R : rendement de photodégradation de l'orange G (%)

$R^2$  : Coefficient de détermination

T : Température ( $^{\circ}\text{C}$ )

t : Temps (min)

V : la vitesse de dégradation catalytique ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$\lambda_{\text{max}}$  : la longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

### Abréviations

A : Absorbance

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer Emmet Teller

BV : Bande de Valence

IR : Infra Rouge

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

OG : Orange G

T : Transmittance

UV- Vis : Ultraviolet- Visible

# **INTRODUCTION GENERALE**

Plus de dix mille types de pigments et de colorants synthétiques sont utilisés dans la production des tissus, du papier et des produits pharmaceutiques, etc. [Gregory, 2002]. Les effluents industriels qui contiennent d'énormes quantités de colorants textiles sont l'une des principales sources de la pollution de l'eau. Le processus de teinture génère une grande quantité d'effluents contenant ces pigments, car environ 30 % de ces composés sont perdus en raison des inefficacités du processus et, par conséquent, rejetés dans les eaux usées [Schlichter et al., 2019]. L'agence de protection de l'environnement des États-Unis a classé les colorants et les pigments organiques parmi les substances dangereuses [Ghosh et al., 2016]. Parmi les différents colorants synthétiques, on trouve les colorants azoïques, ces colorants peuvent être cancérogènes et mutagènes et, de plus, leurs produits de dégradation peuvent être encore plus toxiques [Rawat et al., 2018]. L'orange G (OG) appartient à cette classe de colorants, c'est un colorant mono azoïque et anionique, il est soluble dans l'eau et stable à tous les pH [Gan et al., 2017].

Le rejet de ces effluents dans l'environnement est inacceptable en raison de leur couleur et de la nature toxique de leurs produits dégradés. Par conséquent, l'élimination efficace de ces polluants des eaux usées par des moyens économiques est hautement souhaitable. Dans ce contexte, plusieurs techniques ont été mises au point pour traiter les effluents industriels contenant des colorants azoïques. Il s'agit de la coagulation, la filtration sur membrane, l'adsorption, la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse, la biodégradation, etc. Ces méthodes sont en quelque sorte des procédés de transfert de pollution car elles transforment les polluants d'une phase à une autre sans les dégrader. De plus, la biodégradation n'est pas efficace car la plupart des colorants ne sont pas biodégradables. Par conséquent, plusieurs travaux de recherche ont été menés dans le but de trouver une technologie de traitement efficace, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement pour l'élimination des colorants azoïques.

La photocatalyse hétérogène fait actuellement l'objet d'une attention considérable en raison de l'utilisation de matériaux non toxiques, son efficacité dans la dégradation d'une large gamme de contaminants organiques réfractaires dans les systèmes aquatiques, comme les colorants. Parmi les différents semi-conducteurs utilisés comme photocatalyseurs, on peut citer  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc.

L'oxyde de zinc constitue l'un des principaux oxydes métalliques qui a été largement utilisé dans le domaine de la photocatalyse en raison de ses propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques, telles que sa biocompatibilité, son caractère écologique, son faible coût et son non-toxicité [Shaba et al., 2021]. Il possède une plus grande efficacité d'absorption des

photons, une surface spécifique élevée et un pouvoir oxydant supérieur aux autres semi-conducteurs [Ray et Shipley, 2015].

Les nanoparticules d'oxyde de zinc sont synthétisées par différentes méthodes chimiques et physiques, à savoir la méthode sol-gel, la méthode hydrothermale, la précipitation et la co-précipitation, le dépôt chimique en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation, la pulvérisation magnétique, la technique assistée par micro-ondes, la solvothermale et les voies biologiques, et autres [Naveed Ul Haq et al., 2017], chacune de ces méthodes énumérées présente des avantages et des inconvénients.

Dans ce travail, les nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées par trois méthodes à savoir la co-précipitation, la méthode sol gel et la méthode micro-ondes ont été utilisées pour la photodégradation du colorant Orange G (OG). L'effet de la concentration, l'étude cinétique et la stabilité de ZnO synthétisé par micro-ondes ont été aussi étudiés.

Ce manuscrit comporte trois parties : partie bibliographique, partie méthodes de préparation et de caractérisation et partie résultats et discussion.

La partie bibliographique est dédiée à la photocatalyse, à l'oxyde de zinc et aux colorants. La deuxième partie décrit les méthodes expérimentales mises en œuvre pour la synthèse des différentes nanoparticules de ZnO, les techniques utilisées pour leurs caractérisations et les expériences de photodégradation de l'orange G. La troisième partie comprend la discussion des résultats de la caractérisation et des tests photocatalytiques.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de l'étude.

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1 La photocatalyse

### I.1.1 Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est composée de deux mots « photo » et « catalyse », c'est la catalyse en présence de la lumière. La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il a mis en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [Becquerel, 1839]. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de  $\text{TiO}_2$  [Fujishima et Honda, 1972]. Quatre ans plus tard, Carey et al réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de  $\text{TiO}_2$  [Carey et al., 1976]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans ce domaine, essentiellement dans la dépollution, étant donné que la photocatalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires moins toxiques.

### I.1.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, la figure I.1 donne le mécanisme de dégradation de base de la photocatalyse.

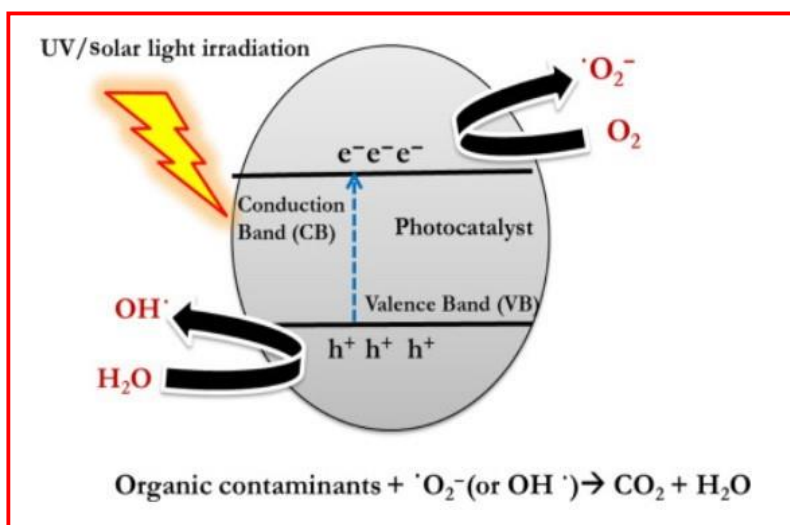


Figure I.1 : Mécanisme de dégradation de base de la photocatalyse

Le processus photocatalytique peut être décrit par ces étapes successives :

- **Création de paires électron / trou :**

Sous excitation lumineuse, les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) du semi-conducteur passent vers la bande de conduction (BC) laissant une charge positive ou trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence.



- **Recombinaison de paires électron / trou :**

Ces paires (électron/trou) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes en libérant de la chaleur [Chong et al., 2010 ; Benzitouni et al., 2018].



- **Oxydation et réduction**

En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $\cdot OH$  (potentiel d'oxydation 2,8 V) et  $R\cdot$  [Huang et al., 2015 ; Babuponnusami et al., 2012].



Les ( $e^-$ ) réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\cdot-}$  et par la suite  $H_2O_2$  et  $HOO\cdot$ .



- **Dégradation des molécules organiques :**

Ces réactions montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. Les radicaux formés ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $H_2O_2$ ,  $HOO\cdot$ ) réagissent avec la molécule de polluant qui conduit à sa décomposition complète et sa transformation en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et d'eau  $H_2O$ .

### I.1.3 Quelques facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. La concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytique a fait l'objet de nombreuses études. En dehors de ces trois facteurs, d'autres facteurs influent significativement sur la cinétique photocatalytique [Peral et al., 1997 ; Robert et al., 2004], parmi ces derniers on peut citer :

- ✓ Le pH de la solution
- ✓ La structure cristalline du catalyseur
- ✓ La température
- ✓ La présence des ions en solution.

### I.1.4 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages qui sont :

- ✓ C'est une technologie destructive des polluants.
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces moins toxiques
- ✓ Elle fonctionne à température ambiante et pression atmosphérique
- ✓ 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 Oxyde de zinc comme photocatalyseur

### I.2.1 Définition de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde métallique composé de zinc et d'oxygène, c'est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents, fascinant et unique qui présente de multiples propriétés piézoélectriques, optiques, électriques. L'oxyde de zinc synthétisé est présent sous forme d'une poudre blanche à blanc cassé, par contre l'oxyde de zinc naturel se trouve sous forme de cristaux orange et jaune, les deux aspects sont montrés dans la figure I.2. Le tableau I.1 regroupe quelques caractéristiques de l'oxyde de zinc.



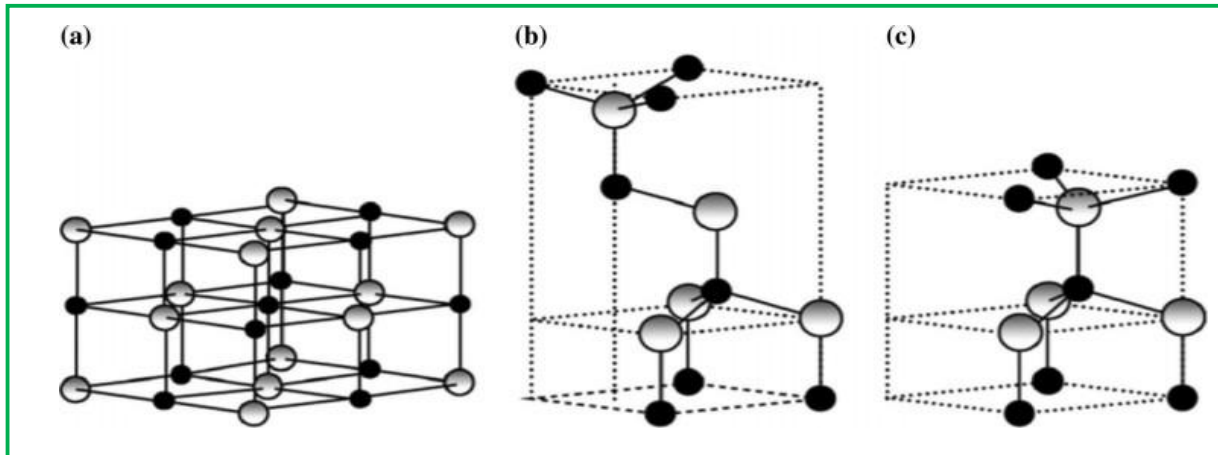
**Figure I.2** : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme synthétique

**Tableau I.1:** Quelques caractéristiques de ZnO

Formule	ZnO
Nom UICPA	Oxyde de Zinc
Température de fusion	1975 C°
La masse molaire	81,38 g/mol
Solubilité	Très faible, quasi nulle dans l'eau pure
Les rayons ioniques de ses éléments	$R (Zn^{+2}) = 0,74 \text{ \AA}$ $R (O^{-2}) = 1,40 \text{ \AA}$

### I.2.2 Propriétés de ZnO

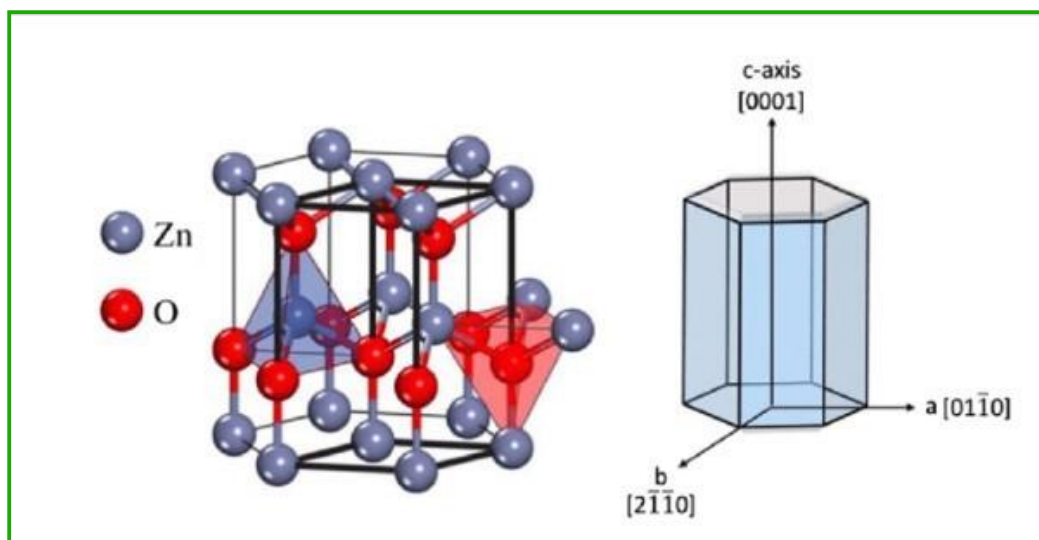
De point de vue cristallographique, la zincite peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois structures différentes : la première est la structure de type Rock –Salt (NaCl) qui apparaît à des pressions relativement élevées, la seconde structure de type blende qui ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques et la troisième est la structure hexagonale de type « Wutzite » (figure I.3). Dans des conditions normales de température et de pression, la structure hexagonale est la plus stable thermodynamiquement. Les valeurs des paramètres de la maille sont données par :  $a = 3,2497 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2042 \text{ \AA}$ .



**Figure I.3** : Différentes phases/structures de réseau des nanoparticules de ZnO : a) type rocksalt, b) type blende, c) type wurtzite [Shabaet al., 2021]

L'oxyde de zinc a aussi une particularité, dans certaines conditions, de posséder des atomes interstitiels, engendrés par l'espace vide entre les atomes de zinc et l'oxygène qui ne remplissent que 40% de l'espace cristallin. D'une façon plus précise, la structure implique l'absence de centre de symétrie et contient deux sous-systèmes de structures hexagonale, l'un d'eux, est le  $Zn^{+2}$  et l'autre  $O^{-2}$ , décollée parallèlement à la direction (0001) définie par l'axe C (figure I.4) selon laquelle la vitesse de croissance est plus élevée.

Cet absentéisme de symétrie lui attribue la propriété de piézoélectricité et l'incorporation des défauts qui dépendent de la progression antis-tropique du ZnO le long de l'axe C. L'entassement des plans de Zn et de O alternés, forment des tétraèdres dont chacun peut se partager soit avec un sommet, un bord ou une face d'un tétraèdre.



**Figure I.4** : Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et les sites tétraédriques ZnO [Klingshirn et al., 2010]

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante, cette énergie appelée également gap équivaut à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type N qui est due aux lacunes d'oxygène ou bien un excès de zinc, placé dans des sites interstitiels, créant ainsi des centres donneurs d'électrons [Bachari et al., 1999].

### **I.2.3 Méthodes de synthèses de ZnO**

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des nanoparticules de zinc, ces méthodes peuvent être divisées en deux types : les méthodes chimiques et les méthodes physiques.

#### **I.2.3.1 Méthodes chimiques**

Ces méthodes ont généralement lieu en milieu liquide et elles ont été beaucoup étudiées ces dernières années pour la production des nanoparticules de zinc. Parmi elles, on peut citer la co-précipitation, la synthèse hydrothermale, la synthèse solvothermale, la méthode du micro-onde, les méthodes de synthèses chimiques à basse température en solution, la précipitation à partir de solutions, la méthode de microémulsion et la méthode sol-gel [Zhang et al., 2015 ; Naveed et al., 2017 ; Akram et al., 2018].

Ces méthodes de synthèse permettent la production d'une quantité importante de nanoparticules pour un coût souvent limité, mais les nanoparticules obtenues présentent selon ces méthodes utilisées des défauts caractérisés par une bande de luminescence visible allant du rouge au vert. De nombreux efforts sont faits pour limiter la présence de cette luminescence et quelques équipes y parviennent [Chenet et al., 2008].

#### **I.2.3.2 Méthodes physiques**

La voie dite physique consiste à synthétiser des nanoparticules sous vide, par exemple le dépôt physique en phase vapeur, l'ablation laser, le dépôt par pulvérisation cathodique, le dépôt par arc électrique et l'implantation ionique, des techniques de vaporisation de cibles métalliques [Hofmann et al., 2002].

Ces méthodes de synthèse nécessitent des dispositifs souvent coûteux et compliqués, qui ne permettent pas de produire des nanoparticules en grande quantité.

### **I.2.4 Domaines d'utilisation nanoparticules de ZnO**

En raison de ses propriétés intéressantes, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreuses applications avancées, telles que les capteurs de gaz, les varistances, les

transducteurs piézoélectriques, les cellules solaires à colorant, les détecteurs de lumière UV, les catalyseurs et les matériaux antimicrobiens [Bahadur et al., 2007 ; Xu et al., 2009].

Historiquement, le ZnO a été utilisé, d'abord pour son effet piézoélectrique en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, il est aussi employé dans la formulation de produits à usage cosmétique (fond de teint, vernis à ongle...), son aptitude à absorber la lumière UV fait de lui un candidat de choix pour les crèmes solaires.

Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc, synthétisé en poudre nanométrique, est utilisée dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57 % du marché) et comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur et une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, on l'utilise aussi dans l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique (oxyde transparent conducteur : OTC) [Brown et al., 1957]. Les propriétés catalytiques du ZnO créent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau.

### **I.3 Les colorants**

Les polluants organiques sont les principaux polluants rejetés dans les eaux par certaines industries. Parmi ces polluants, on trouve les colorants.

L'industrie des colorants synthétique s'est faite apparaitre en 1856 par une expérience faite par le chimiste Anglais Wiliam Henry Penki, dans une tentative de synthèse de quinine artificielle pour soigner la malaria, qu'il surnomma « mauvéine » (Aniline, colorant basique) qu'est le premier colorant utilisé dans l'industrie textile.

En parlant des teintures, qui indiquent une concordance qu'est connue sous le nom de colorants, sont des substances très colorées et peuvent être utilisées pour importer de la couleur dans une variété infinie de matériaux décrits techniquement comme un substrat. Jusqu'à la fin du 19ème siècle, toutes les matières colorantes sont obtenues à partir de sources naturelles.

#### **I.3.1 Définitions et structure des colorants**

Les colorants constituent un groupe très altéré de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous les colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour

certaines longueurs d'ondes [Gürses et al., 2016]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique.

En effet, son côté chimique est due à l'absorption ou à la réflexion par celle-ci de radiations lumineuses de longueurs d'onde bien spécifiques. À l'échelle moléculaire, l'absorption d'énergie lumineuse sous forme du quantum de lumière, le photon, se traduit par des transitions électroniques. L'électron excité passe à un niveau d'énergie supérieur à celui de l'état fondamental, et la transition électronique est suivie de l'émission de lumière transmise, celle-ci apparaissant colorée par soustraction des radiations de certaines longueurs d'onde. En général, l'énergie absorbée s'emmagasine sous forme de chaleur, se diffuse progressivement dans les matériaux voisins et se dissipe en rayonnement infrarouge. Dans les colorants organiques, une certaine configuration structurale de la molécule est nécessaire à l'obtention de la couleur.

Des groupes d'atomes, plus ou moins complexes, comportant de nombreuses doubles liaisons, sont responsables de la coloration : ce sont les chromophores. Les plus importants sont le groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ), lié à un cycle aromatique, le groupe azo ( $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ ), lié à deux cycles aromatiques, le groupe stilbène ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ), les groupes triarylméthane, acridine, quinoléine, anthraquinone, indigoïde, etc.

### I.3.2 Classification des colorants

Les colorants sont généralement classés comme molécule organiques, inorganiques et synthétiques. Les colorants organiques sont des composés qui contiennent du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du soufre et d'autres éléments. Ils sont dérivés de sources végétales ou animales et comprennent des exemples tels que l'indigo et la cochenille. En général, les colorants organiques sont fugitifs, surtout lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Les colorants inorganiques sont fabriqués à partir de minéraux et de minerais et comprennent des colorants tels que l'ocre jaune, le cinabre et la terre verte. Pour la plupart, les colorants inorganiques sont considérés comme stables et permanents [Fitzhugh, 1986]. Les colorants synthétiques sont fabriqués par des procédés de synthèse chimique à partir d'éléments ou de composés chimiques et peuvent être organiques, inorganiques ou une combinaison. La stabilité et la permanence des colorants synthétiques sont variables [Grissom, 1986].

Le tableau I.2 regroupe la classification des colorants suivant leur constitution chimique et leur méthode d'application.

**Tableau I.2:** classification des colorants

Colorants	
Classification tinctoriale	Classification chimique
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acides</li> <li>• Basiques</li> <li>• Directs</li> <li>• Réactifs</li> <li>• Dispersés</li> <li>• De cuve</li> <li>• A mordant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Azoïques</li> <li>• Indigoïdes</li> <li>• Nitrés et nitrosés</li> <li>• Xanthènes</li> <li>• Phtalocyanines</li> <li>• Triphénylméthanes</li> <li>• Anthraquinoniques</li> </ul>

### I.3.3 Impact des colorants sur l'environnement et la santé de l'être humain

Le rejet des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et en conséquent présence d'un danger potentiel de bioaccumulation [Arafat et al., 1999], leur rejet entraîne une grave contamination dans de nombreux pays du monde, qui infecte l'humain à travers la chaîne alimentaire. Parmi les polluants toxiques que contiennent ces eaux résiduaires, les colorants. Les colorants sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites, des réactions allergiques, asthme. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele ainsi de Schweinfurt provoquent des troubles digestives (digestions pénible, nausées, diarrhée), de cancer, des muqueuses oculaires et pulmonaires [Desoille et al., 1980] et certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [Othman, 2015]. Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, en effet il est une source d'alimentation importante de l'homme et à son tour il provoque un grand danger sur sa vie.

### I.3.4 Application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [Crepuy, 2004] :

- L'industrie textile,
- L'industrie de matières plastiques (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),

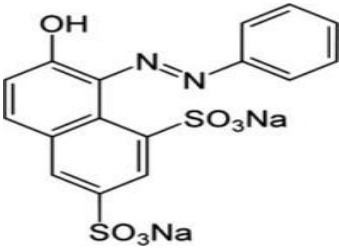
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans les imprimeries (encre et papier).

### I.3.5 Le colorant Orange G

Le colorant Orange G (OG) appartient à la classe des colorants azoïques d'origine synthétique. C'est une forme de colorant monoazoïque et anionique [Saini et al., 2017], soluble dans l'eau et stable à n'importe quel pH [Ganetet al., 2017]. Il est généralement présent sous forme de sel de sodium sous deux formes tautomères en solution aqueuse, tandis que les solvants organiques favorisent la forme azoïque [Kyriakopoulos et al., 2019]. Jadis utilisé aux États-Unis pour diverses applications à titre d'exemple : les médicaments, les cosmétiques [Abdelkader et al., 2011], mais en particulier dans les industries textiles et des imprimeries et la production de papier et de cuir [Dulmanet al., 2016]. La structure moléculaire de l'orange G et ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.3.

Des études ont montré que l'orange G et les intermédiaires formés lors de sa dégradation ne représentent pas uniquement une menace pour l'environnement et l'espèce aquatiques [Gan et al., 2017], mais également néfaste pour la faune et la flore [Banerjee et al., 2015]. Il a été signalé comme étant l'un des colorants anioniques hautement toxiques, qui présente des lésions chromosomiques et une activité clastogène [Li et al., 2017]. Ses effets toxiques, cancérigènes et tératogènes pour les organismes vivants ont été attribués au groupe azoïque dans sa structure chimique [Arzani et al., 2012]. En outre, l'exposition de l'homme au colorant orange G peut entraîner une irritation des voies gastro-intestinales et respiratoires [Dulman et al., 2016].

Tableau I.3 : Structure moléculaire et caractéristiques physico-chimiques de l'orange G

propriété	Orange G (OG)
Structure moléculaire	
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
Nom chimique (IUPAC)	(8Z)-7-oxo-8-(phénylhydrazinylidène)naphthalène-1,3-disulfonate de disodium
Nom générique	Orange Acide 10
Abréviation	OA10
CI	16230
Nombre CAS	1936-15-8
Classification	Colorant azoïque
Apparence	solide orange
$\lambda_{max}$	478 nm
$pK_a$	11.5
Masse molaire	452.37 g/mol
Solubilité dans l'eau	5 g/100 mL (20)C)
Point de fusion	141 °C

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

## Introduction

Après une présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc et quelques applications qui en découlent, nous portons notre attention dans une première partie de ce chapitre sur les méthodes de préparation que nous avons utilisée pour obtenir ce matériau.

La seconde partie de ce chapitre concerne les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des échantillons obtenus et en fin on termine par le protocole des expériences de photodégradation de colorant orange G.

### II.1 Matériels utilisés

Notre travail a été réalisé principalement dans le laboratoire de recherche de chimie appliquée et génie chimique de l'Université Mouloud Mammeri, nous avons utilisés plusieurs équipements (figure II.1) qui se trouvent au niveau de ce laboratoire afin de préparer nos échantillons, le matériel utilisé dans cette étude est le suivant :

- Fioles jaugées de différent volume
- Pipettes jaugées de volume différent
- Entonnoir
- Verres de montre
- Béchers
- Centrifugeuse
- Balance de précision
- Etuve
- Micropipette
- Centrifugeuse
- Eprouvettes
- Tubes à essai
- Barreaux aimantés
- Cristallisoirs
- Spatule
- Agitateur magnétique



**Figure II.1** : Photographies de quelques appareils utilisés

## II.2 Produits utilisés

Le tableau II.1 regroupe tous les réactifs utilisés dans cette étude.

**Tableau II.1** : Noms et formules chimiques des produits utilisés

Produit	Formule chimique	Pureté (%)
Acétate de zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	99.98
Hydroxyde de sodium	NaOH	> 98
Orange G	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	85
Ethanol	$C_2H_5OH$	96

## II.3 Synthèse des nanoparticules de ZnO

### II.3.1 Méthode co-précipitation

On prépare deux solutions : acétate de zinc dihydraté ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) (0.2 M) et hydroxyde de sodium (NaOH) (0.02 M), puis on mélange les deux solutions dans une cellule à double paroi, le mélange est agité magnétiquement pendant 2 h à une vitesse de 750 tpm et à une température de 60°C. Après les deux heures d'agitation, la solution transparente devient blanche laiteuse. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation à 4500 tpm et lavé ensuite plusieurs fois avec l'eau distillée. Les nanoparticules de ZnO sous forme de poudre sont obtenues en séchant le produit final à 80°C pendant 24 h et à 200°C pendant 8 h.

### II.3.2 Méthode sol-gel

On dissout l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol (0.2 M), puis on agite ce mélange magnétiquement jusqu'à l'obtention d'un sol clair et transparent sans précipité ni turbidité, ensuite on ajoute NaOH (0.02 M) goutte à goutte en maintenant l'agitation pendant 60 min. Après 1 h d'agitation, on remarque la formation d'un précipité blanc, on le récupère puis on le lave avec un excès d'éthanol. On sèche le précipité à 80 °C pendant 24 h, en dernier lieu, on fait un séchage à 200°C pendant 8 h.

### II.3.3 Méthode micro-ondes

Dans un becher de 400 mL, on prépare une solution d'acétate de zinc dihydraté de concentration 0.2 M, ensuite on ajoute 100 mL de NaOH de concentration 0,02 M goutte à

goutte pendant 30 min. Après agitation, on remarque la formation d'un précipité blanc, ce dernier est versé dans un cristalliseur de 500 mL puis irradié à l'aide d'un micro-onde domestique de marque Whirlpool à la puissance 800 W pendant 4 min (deux fois). Le précipité blanc ainsi obtenu est récupéré par centrifugation, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 h et à 200°C pendant 8 h.

## II.4 Techniques de caractérisations

### II.4.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de caractérisation qui repose sur l'interaction matière-rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm) et visible (400 nm - 750 nm). Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser : La transmission (T), l'absorbance (A) et la réflexion de la lumière [Maensiri et al. 2006].

Le principe consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1800PC (Japon) (figure II.2).



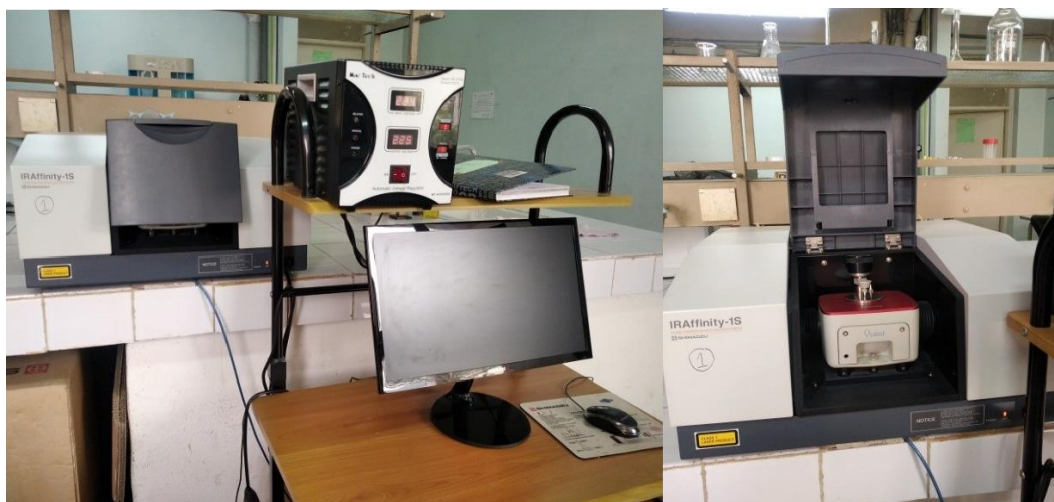
**Figure II.2:** Photographie représentant le Spectrophotomètre UV-visible

### II.4.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR) caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux. La technique est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine qui s'étend de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations, elle permet d'identifier les groupements chimiques présents dans le matériau analysé à l'aide des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon.

Il existe différents types de vibration : l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan. Le spectrophotomètre infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IR Affinity-1S CE (Japon) (figure II.3).



**Figure II.3:** Photographie représentant La spectroscopie Infrarouge

#### II.4.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse non destructive, qualitative et semi quantitative (EDX). Elle est considérée comme étant la technique la plus performante dans l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des nanoparticules. Elle permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies. Le principe de cette technique s'appuie sur les interactions électron-matière. Lors de l'impact du faisceau d'électrons projeté par le canon du microscope, un ensemble d'événements sont générés dans l'échantillon ; l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X, etc.

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles. Le MEB utilisé dans le cadre de ce travail est de marque Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène (figure II.4).



Figure II.4: Photographie de l'appareil MEB.

#### II.4.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Brunauer, Emmet et Teller ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité du gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. La mesure est réalisée avec un appareil de marque NOVA 2000 e (Surface Area & Pore Size Analyzer) (figure II.5) par construction de l'isotherme. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à la température de 250°C pendant une durée de 4 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-196°C).



Figure II.5 : Photographie de l'appareil BET.

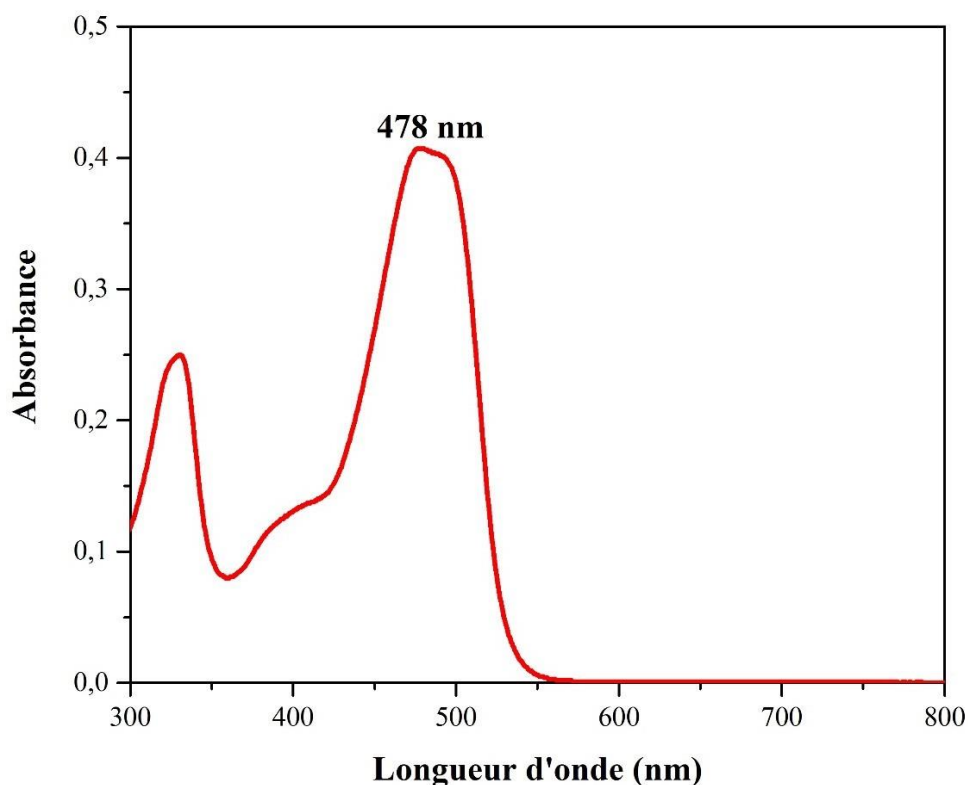
## II.5. Expériences de photo-dégradation de l'orange G

### II.5.1 Solutions de colorant orange G

Le colorant considéré dans cette étude est l'orange G (OG), une solution mère de l'OG de concentration 1 g/L a été préparée par dissolution de 1 g de la poudre de l'OG dans un litre d'eau distillée. Les solutions de travail pour les tests photocatalytiques sont obtenues par dilution de la solution mère.

### II.5.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant orange G a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour une solution de concentration 10 mg/L. La figure II.11 montre que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 478$  nm.



**Figure II.11** : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'orange G

### II.5.3 Protocole expérimental

Les expériences de photodégradation sont effectuées dans un bêcher de 400 ml. Une masse de 0.1 g des catalyseurs synthétisées est dispersée dans 100 ml d'une solution de l'orange G de concentration initiale connue. La suspension obtenue est agitée dans l'obscurité

pendant 30 minutes pour assurer l'équilibre d'adsorption-désorption. En maintenant l'agitation et en gardant la vitesse constante, la suspension est ensuite irradiée par une lampe UV (365 nm) de puissance 125 W, la hauteur entre la solution et la lampe UV est de 17 cm.

Pendant l'irradiation, 2 ml de la suspension sont prélevés régulièrement toutes les 10 minutes à l'aide d'une seringue jetable et centrifugés pour séparer la solution (OG et ZnO). Le surnageant est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible. Cette analyse nous permet de suivre la diminution de l'intensité du pic d'absorption de l'orange G ( $\lambda = 478$  nm) en fonction du temps d'irradiation.

Le pourcentage de dégradation photocatalytique de l'orange G a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Photodégradation de l'OG (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad (\text{II. 1})$$

Où  $C_0$  et  $C$  représentent, respectivement, la concentration initiale et finale du colorant (mg/L).

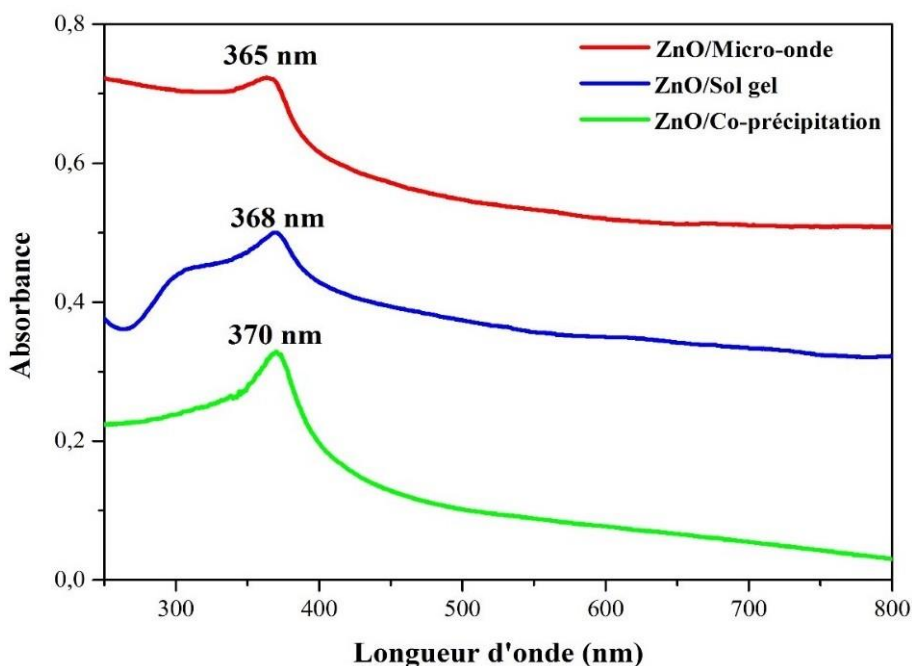
# RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre comporte deux parties, en premier lieu nous présentons l'ensemble des résultats de caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées par différentes méthodes. Dans la deuxième partie, nous traitons les résultats des tests photocatalytiques, la cinétique, l'effet de concentration sur la photodégradation de l'orange G et la stabilité des nanoparticules de l'oxyde de zinc synthétisées par la méthode micro-ondes.

### III.1 Caractérisation des nanoparticules de ZnO

#### III.1.1 Caractérisation par UV-Visible: Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanoparticules de ZnO préparées par différentes méthodes ont été déterminées par l'analyse UV-Visible, les spectres d'absorption sont obtenus en effectuant un balayage dans un intervalle de longueur d'onde allant de 200 à 800 nm. Les résultats sont présentés dans la figure III.1.



**Figure III.1 :** Spectres d'absorption UV-visible de ZnO synthétisé par différentes méthodes

La figure ci-dessus montre que tous les échantillons présentent une bande d'absorption claire dans la région UV entre 365 et 370 nm qui peut être attribuée à l'absorption intrinsèque de la bande interdite de ZnO due aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction [Suresh et al., 2015]. La présence de ces pics indique que ces trois catalyseurs sont actifs sous rayonnement UV [Khokhra et al., 2017].

L'énergie de gap ( $E_g$ ) peut être déterminée à partir de la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) en utilisant l'équation suivante [Kadam et al., 2017 ; Kwon et al., 2020]:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{max}} \tag{III. 1}$$

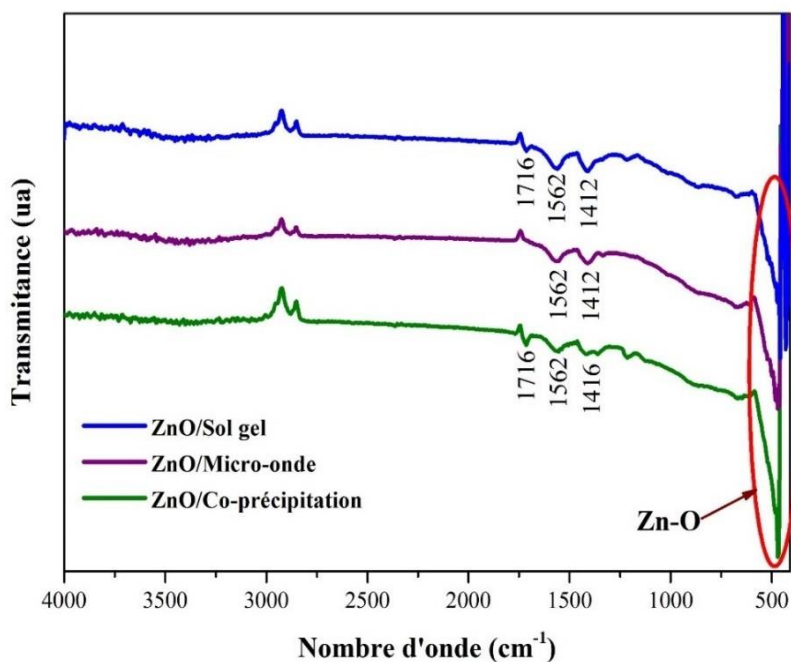
Les valeurs de l'énergie de gap des trois catalyseurs sont mentionnées dans le tableau III.1, on remarque que les valeurs varient de 3.35 à 3.39 eV, ces valeurs sont proches de la valeur donnée par la littérature qui est de 3.37 eV.

**Tableau III.1** : Valeurs de l'énergie de gap des trois catalyseurs

	ZnO/micro-ondes	ZnO/sol gel	ZnO/ co-précipitation
$\lambda_{max}$ (nm)	365	368	370
Energie de gap ( eV)	3.39	3.36	3.35

### III.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans l'intervalle de nombre d'ondes allant de 400 à 4000  $cm^{-1}$ . La figure III.2 illustre les spectres infrarouges enregistrés pour les poudres de ZnO élaborées par les trois méthodes.

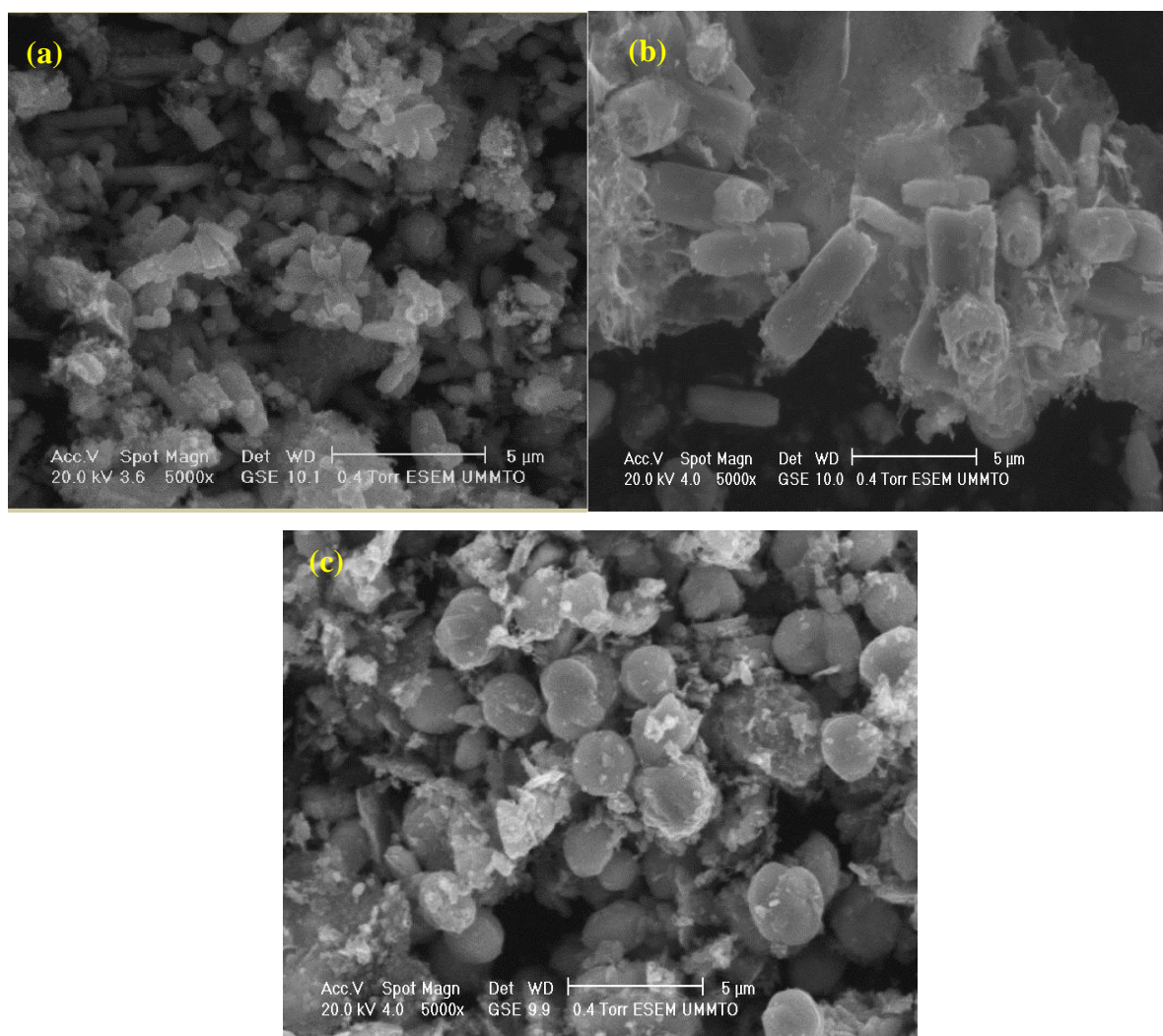


**Figure III.2:** Spectres infrarouge de la poudre de ZnO synthétisé par différentes méthodes

Le pic dans la région entre  $450\text{-}580\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison Zn-O [Jay Chithra et al., 2015] qui confirme la formation de ZnO. Les pics entre  $1400$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation des groupes  $\text{-COO}^-$  des acétates résiduelles.

### III.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

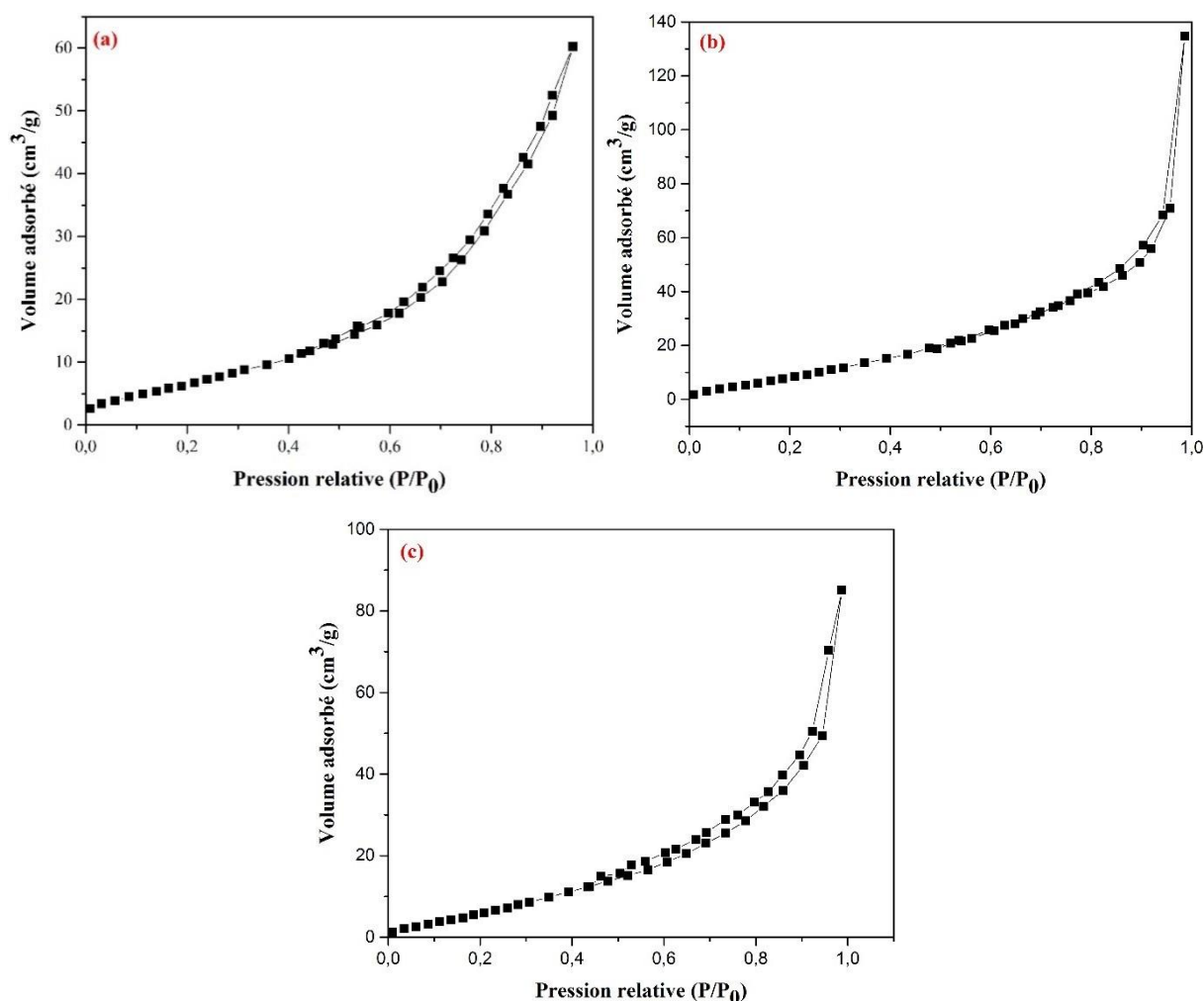
La figure III.3 correspond à la morphologie des échantillons agrandis à 5000 fois examinés par microscopie électronique à balayage. Les images (a) et (b) montrent que les poudres de ZnO synthétisées par co-précipitation et micro-ondes ont une structure hexagonale. Sur l'image (c), on constate que les particules de ZnO synthétisées par sol gel sont homogènes et sphériques. (tu peux comparer entre la taille des particules).



**Figure III.3** : Analyse par microscopie électronique à balayage de ZnO synthétisé par différentes méthodes : (a) co-précipitation, (b) micro-onde, (c) sol gel

### III.1.4 Caractérisation par BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  des nanoparticules de ZnO synthétisées par différentes méthodes sont données par la figure III.4. Toutes les isothermes obtenues sont de types II, correspondant à une condensation capillaire selon la classification IUPAC, ce type d'isotherme montre une adsorption d'une monocouche à faible pression de gaz, suivie par une adsorption de multicouches à une forte pression.



**Figure III.4** : Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  de ZnO synthétisé par différentes méthodes : (a) co-précipitation, (b) micro-onde, (c) sol gel

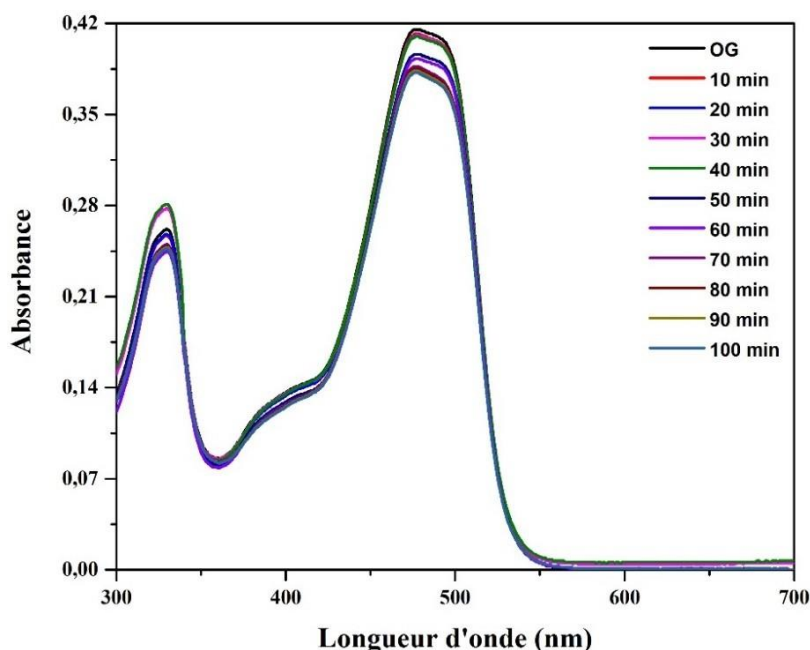
Le tableau III.2 regroupe la surface spécifique, le volume total des pores et le diamètre des pores de chaque catalyseur. Les résultats montrent que l'oxyde de zinc synthétisé par micro-ondes possède la surface la plus élevée, cela peut fournir des sites actifs abondants pour la dégradation photocatalytique [Dong et al., 2012].

**Tableau III.2 :** Surface spécifique, diamètre des pores et volume total des pores des trois catalyseurs

Propriétés	ZnO/ co-précipitation	ZnO/ sol gel	ZnO/ micro-ondes
Surface spécifique ( $S_{BET}$ ) ( $m^2/g$ )	30.192	35.928	47.055
Volume total des pores ( $cm^3/g$ )	0.085	0.085	0.152
Diamètre des pores ( $\text{Å}$ )	29.262	22.581	24.107

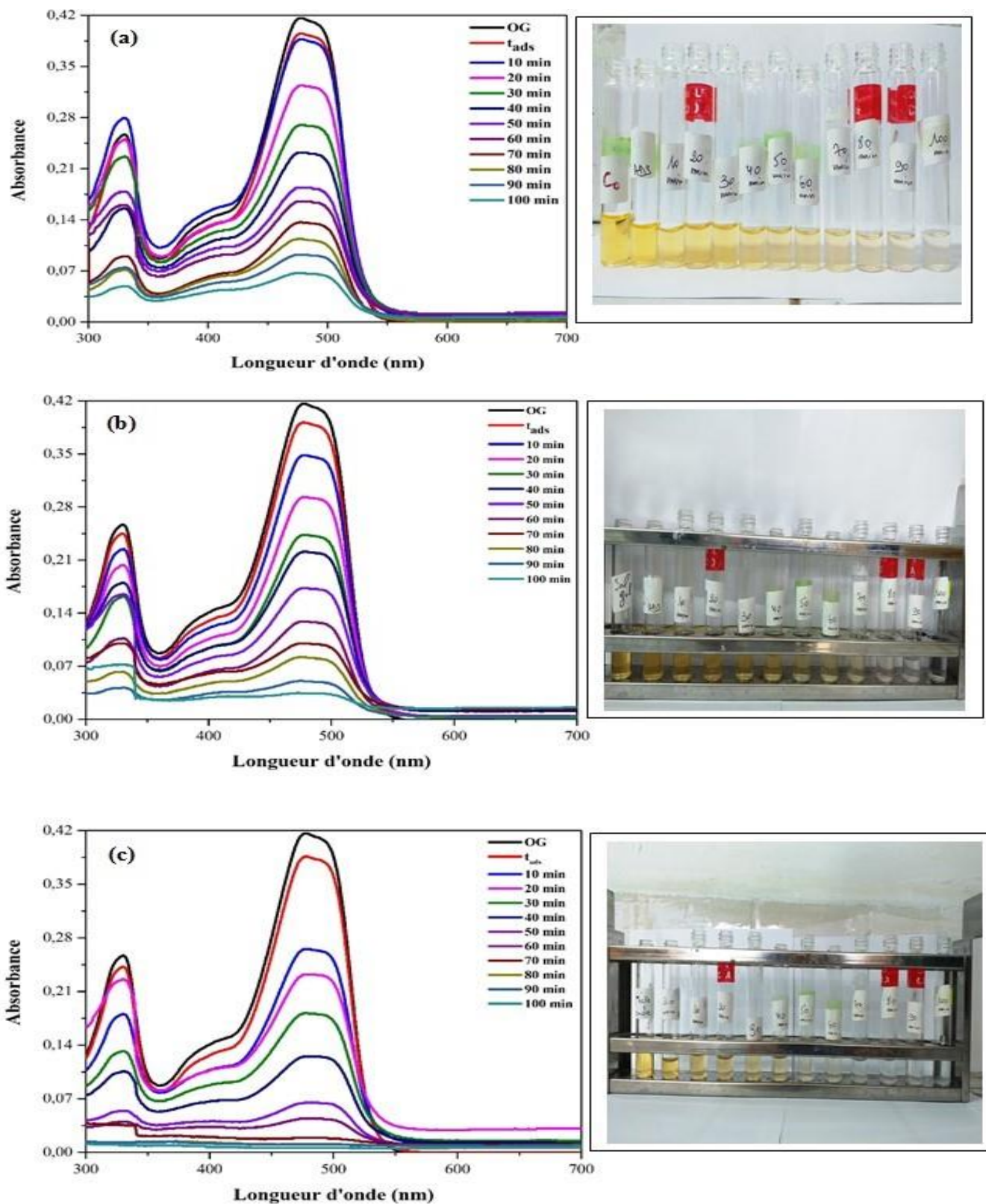
### III.2 Résultats des tests photocatalytiques

Avant d'étudier l'efficacité de dégradation de l'OG à l'aide d'un catalyseur, il est nécessaire de vérifier également la possibilité de la dégradation du polluant organique (OG) sans la présence du catalyseur. La figure III.5 donne l'évolution du spectre UV de dégradation de l'OG en absence de ZnO, elle montre que la dégradation du colorant est très faible.



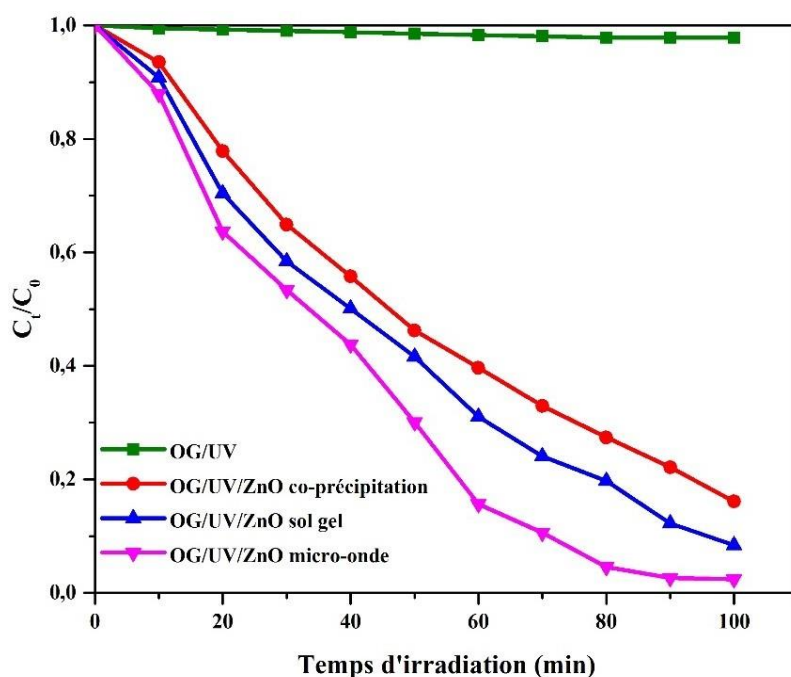
**Figure III.5 :** l'évolution du spectre UV de dégradation de l'OG en absence de ZnO

Les figures III.6 (a, b, c) présentent l'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de l'orange G en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV et en présence du catalyseur ZnO synthétisé par différentes méthodes. On remarque que dans les trois figures, l'intensité du pic à 478 nm caractérisant le colorant orange G diminue graduellement avec le temps d'irradiation, ce qui implique la diminution de la concentration du colorant. La dégradation de l'orange G est presque totale après 100, 80 et 60 minutes d'irradiation pour ZnO/co-précipitation, ZnO/sol gel et ZnO/micro-ondes, respectivement.



**Figure III.6 :** Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du colorant OG en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO synthétisé par la méthode : (a) co-précipitation, (b) sol gel, (c) micro-ondes (pH = 7.48, V = 100 mL, [OG]<sub>0</sub> = 10 mg/L, m<sub>ZnO</sub> = 0.1 g)

Les résultats représentés par la figure III.7, montrent que le taux de dégradation du colorant seul est quasi nul en le comparant avec les résultats obtenus lors de la dégradation en présence de ZnO. Donc cela veut dire que l'orange G se dégrade uniquement en présence de photocatalyseur ZnO. Cette figure montre qu'après 100 minutes d'irradiation, le taux de dégradation de l'orange G en présence de ZnO/micro-ondes est le plus élevé (97.6%), il est suivi des taux de ZnO/sol gel (91.59%) et de ZnO/co-précipitation (83.89%). L'activité photocatalytique élevée des nanoparticules de ZnO préparées par micro-ondes peut être due à leur grande surface spécifique (47.055 m<sup>2</sup>/g) (tableau III.2). Les nanostructures de surface spécifique élevée offrent un grand contact avec le matériau cible, adsorbant ainsi une plus grande quantité de molécules de colorant [Flores et al., 2014].



**Figure III.7 :** Dégradation de l'OG en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence de ZnO/co-précipitation, ZnO/sol gel et ZnO/micro-ondes (pH = 7.48, V = 100 mL,  $[OG]_0 = 10$  mg/L,  $m_{ZnO} = 0.1$  g)

### III.3 Cinétique de photodégradation

Selon Neppolian et al. (2002), la photodégradation de la plupart des composés organiques est décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre.

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

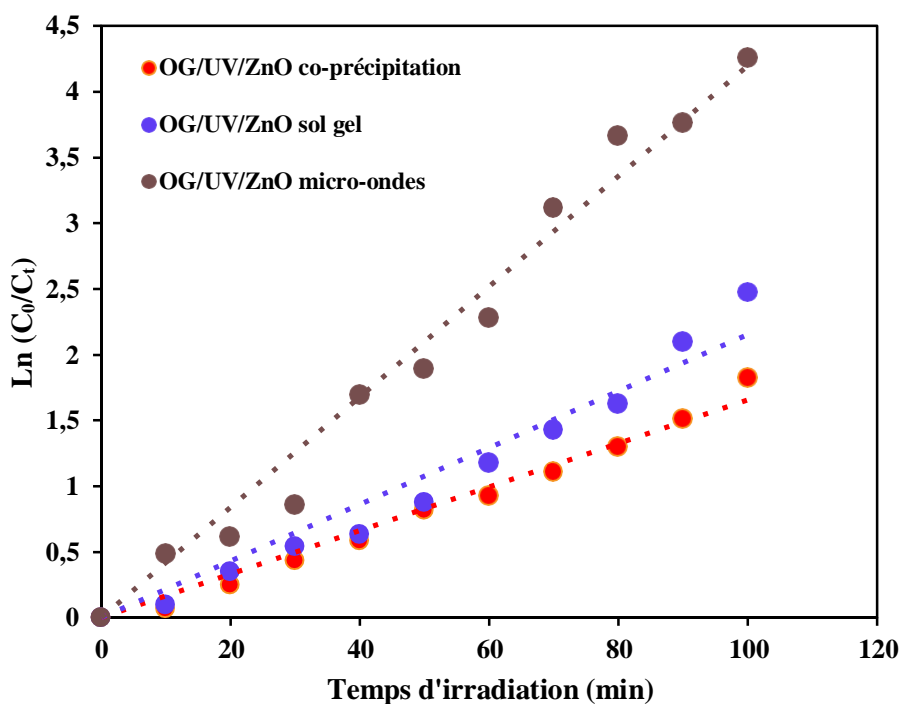
$$V = - \frac{d[c]}{[dt]} = k_{app} \times [c]^1 \tag{III. 2}$$

où  $V$  est la vitesse de dégradation catalytique ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $k_{\text{app}}$  est la constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ),  $[c]$  est la concentration de l'orange G ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $t$  est le temps de réaction (min).

Après intégration de l'équation (III.2) et application des conditions aux limites, on obtient la forme linéaire suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{app}} \times t \tag{III.3}$$

Les tracés des formes linéaires pour les trois catalyseurs sont représentés par la figure III.8. Les constantes de vitesse et les coefficients de détermination sont regroupés dans le tableau III.2. Les valeurs des coefficients de détermination sont supérieures à 0.95, cela indique que la photodégradation suit fortement une cinétique de pseudo-premier ordre. Des résultats similaires ont été rapportés pour la photodégradation de l'orange G [Vinayagam et al., 2018 ; Abbasi et al., 2020 ; Al-Beladi et al., 2020].



**Figure III.8 :** Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction de dégradation de l'OG seul et en présence de ZnO/co-précipitation, ZnO/sol gel et ZnO/micro-ondes (pH = 7.48, V = 100 mL, [OG]<sub>0</sub> = 10 mg/L, m<sub>ZnO</sub> = 0.1 g)

Les constantes de vitesse obtenues sont de 0.017, 0.022 et 0.035  $\text{min}^{-1}$  pour les nanoparticules de ZnO synthétisées par co-précipitation, sol gel et micro-ondes, respectivement. Ces valeurs montrent que le ZnO élaboré par micro-ondes présente la constante de vitesse la plus élevée, elle est deux fois plus grande que celle observée pour ZnO/co-précipitation et 1.6 fois plus

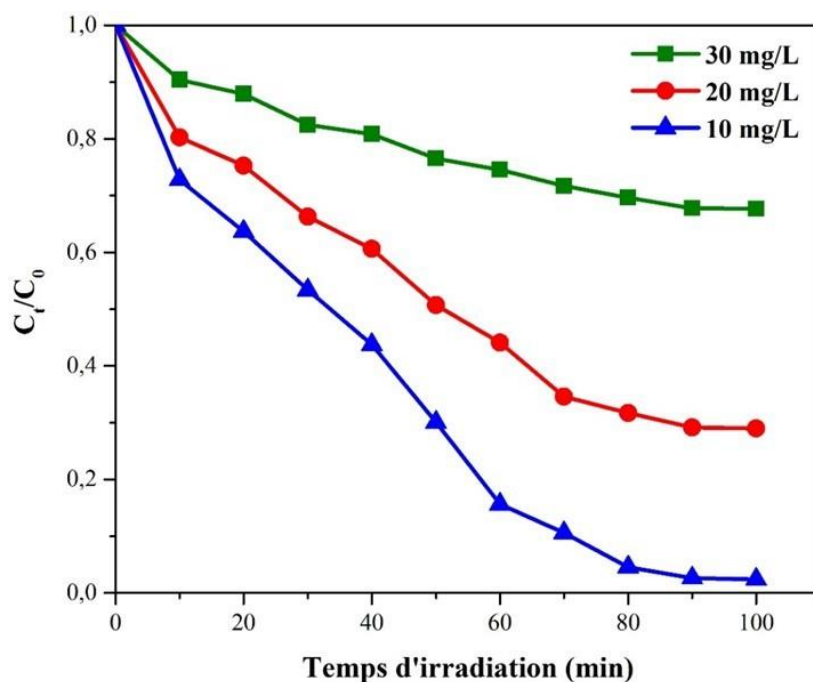
grande que celle de ZnO/sol gel. Ce résultat confirme que le ZnO/micro-ondes est le plus efficace pour la photodégradation de l'orange G.

**Tableau III.2 :** Constantes de vitesse de dégradation de l'OG en absence et en présence des différents photocatalyseurs

	OG/ZnO co-précipitation	OG/ZnO sol gel	OG/ZnO micro-ondes
<b>Constante de vitesse</b> $k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	0.017	0.022	0.035
<b>Coefficient de</b> <b>détermination (R<sup>2</sup>)</b>	0.982	0.957	0.980

### III.4 Effet de la concentration

Les résultats précédents ont révélé que les nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par micro-ondes sont les plus efficaces pour la photodégradation de l'orange G, pour cela, l'effet de la concentration a été étudié uniquement pour le catalyseur (ZnO) élaboré par cette méthode. Les concentrations du colorant OG étudiées sont 10, 20 et 30 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.9. La figure montre que l'efficacité de dégradation de l'OG diminue avec l'augmentation de la concentration, le taux de dégradation après 100 minutes d'irradiation atteint 97.6% pour la solution 10 mg/L, 70.10% pour la solution 20 mg/L et 32.32% pour la concentration de 30 mg/L. Ce résultat montre que la concentration initiale a un effet significatif sur la vitesse de dégradation. Cette diminution peut être attribuée à deux raisons [Samsudin et al., 2015 ; Ahmad et al., 2021] : L'augmentation de la concentration en colorant réduit le nombre de photons pénétrant dans la solution car ils sont absorbés avant d'atteindre le catalyseur. Cela conduit à une diminution de l'absorption des photons par le catalyseur ZnO et donc à la génération de moins de paires de trou-électron, créant ainsi moins d'ions superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) et de radicaux hydroxyle (•OH). Avec l'augmentation du nombre de molécules de colorant, la quantité de radicaux libres générés à la surface de ZnO ne sera pas suffisante pour attaquer et dégrader les molécules de colorant car les molécules occupent la plupart des sites actifs à la surface du catalyseur. Par ailleurs, un temps d'irradiation plus long est nécessaire pour générer une quantité suffisante de radicaux libres pour dégrader le colorant hautement concentré. Ce résultat est en accord avec les résultats rapportés par des études antérieures portant sur la photodégradation de l'orange G par différents catalyseurs [Boumaza et al., 2016 ; Vinayagam et al., 2018].

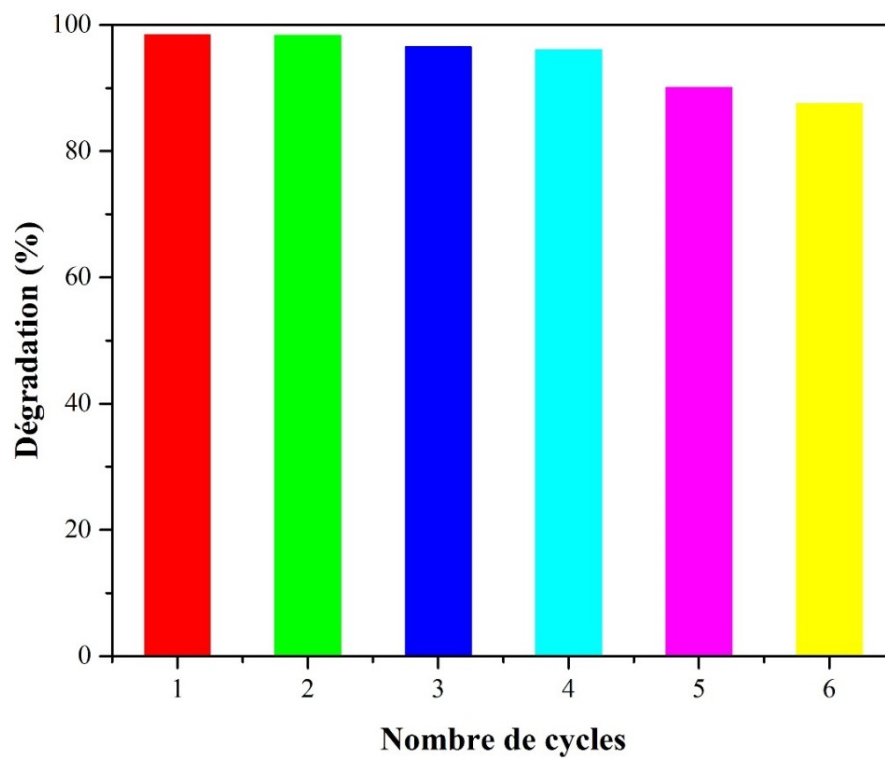


**Figure III.9 :** Effet de la concentration sur la photodégradation de l'OG en présence de ZnO synthétisé par la méthode micro-ondes (pH = 7.48, V = 100 mL,  $m_{\text{ZnO}} = 0.1$  g)

### III.5 Stabilité des nanoparticules de ZnO synthétisées par micro-ondes

L'économie d'une réaction photocatalytique dépend fortement du nombre de fois qu'un catalyseur peut être réutilisé sans qu'il y ait une perte significative de l'efficacité photocatalytique [Samsudinet al., 2015]. La stabilité du catalyseur est aussi un facteur important dans le domaine de la photocatalyse, la régénération des nanoparticules est importante pour leurs applications environnementales et industrielles [Jadhay et al., 2020].

Pour explorer la réutilisabilité du photocatalyseur ZnO synthétisé par la méthode micro-ondes, des expériences de photodégradation ont été répétées plusieurs fois et les résultats sont indiqués dans la figure III.10. Dans ces tests, le même catalyseur a été réutilisé à plusieurs reprises avec l'orange G. Les résultats expérimentaux montrent que l'activité photocatalytique du catalyseur ZnO n'a pas diminué de façon notable après six cycles successifs de dégradation, ce qui suggère clairement que le matériau est stable pendant le processus de photodégradation. Les pourcentages de dégradation obtenus après 100 min d'irradiation sont de 98.42 %, 96.5%, 96.02%, 90.01 et 87.48% après six cycles, respectivement. La réduction de l'activité photocatalytique observée a été partiellement causée par la perte inévitable de la masse du catalyseur pendant le processus de lavage et de centrifugation.



**Figure III.10** : Stabilité des nanoparticules de ZnO synthétisées par méthode micro-ondes (pH = 7.48, V = 100 mL, [OG]<sub>0</sub> = 10 mg/L, m<sub>ZnO</sub> = 0.1 g, t = 100 min)

# **CONCLUSION GENERALE**

En raison de leurs propriétés, fonctionnalités et applications variées, les nanoparticules d'oxyde de zinc sont considérées comme l'un des matériaux les plus diversifiés que l'on connaisse. Elles ont une activité photocatalytique pour différents colorants.

Dans cette étude, les nanoparticules de l'oxyde de zinc ont été synthétisées par trois méthodes différentes à savoir : La co-précipitation, la méthode sol gel et la méthode micro-ondes. Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par différentes techniques telles que l'IR, l'UV-Visible, le MEB et la BET. La photodégradation du colorant orange G (OG) par les trois catalyseurs sous rayonnement UV a été aussi étudiée. Les résultats que nous avons pu mettre en évidence sont les suivants :

- ❖ La caractérisation optique a montré une bande d'absorption dans l'UV pour les trois catalyseurs, cette bande est une caractéristique de ZnO.
- ❖ La caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les oxyde de zinc élaborés par co-précipitation et micro-ondes ont une forme hexagonale et l'oxyde synthétisé par sol gel à une forme sphérique.
- ❖ Les résultats de la caractérisation BET ont révélé que ZnO synthétisé par micro-ondes possède la surface spécifique la plus élevée qui est de  $47.055 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- ❖ Les tests photocatalytiques ont montré que les trois catalyseurs sont efficaces pour la photodégradation de l'orange G mais le catalyseur synthétisé par micro-ondes présente la plus grande efficacité.
- ❖ La cinétique de photodégradation de l'orange G par les trois catalyseurs est bien décrite par le modèle du pseudo-premier ordre.
- ❖ L'augmentation de la concentration initiale de colorant a un effet significatif et négatif sur le pourcentage de dégradation de l'OG par les nanoparticules de l'oxyde de zinc synthétisées par micro-ondes.
- ❖ Les nanoparticules de ZnO synthétisées par micro-onde ont été recyclées avec succès durant six cycles, cela suggère que ce matériau est stable pendant le processus de photodégradation.

# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Abbasi\_Asl, H., Moradi, Z., Ghaedi, M., & Sabzehmeidani, M. M. (2020). Degradation of Orange G and Trypan blue using Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites as efficient photocatalyst under solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 401, 112755.
- Abdelkader, N. B. H., Bentouami, A., Derriche, Z., Bettahar, N., & De Menorval, L. C. (2011). Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 231-238.
- Ahmad, M., Rehman, W., Khan, M. M., Qureshi, M. T., Gul, A., Haq, S., ... & Menea, F. (2021). Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104725.
- Akram, M., Hussain, R., Ahmed, A., Awan, A. S., Shahzadi, I., Nawaz, S., ... & Sami, A. (2018). Mixed Metal Oxide Composites Synthesis and Energy Storage Related Applications. *Current Nanomaterials*, 3(1), 18-25.
- Al-Beladi, A. A., Kosa, S. A., Wahab, R. A., & Salam, M. A. (2020). Removal of Orange G dye from water using halloysite nanoclay-supported ZnO nanoparticles. *Desalin. Water Treat*, 196, 287-298.
- Arafat, H. A., Franz, M., & Pinto, N. G. (1999). Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, 15(18), 5997-6003.
- Arzani, K. A. V. E. H., Ashtiani, B. G., & Kashi, A. H. A. (2012). Equilibrium and kinetic adsorption study of the removal of Orange-G dye using carbon mesoporous material. *无机材料学报*, 27(6), 660-666.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.
- Bachari, E. M., Baud, G., Amor, S. B., & Jacquet, M. (1999). Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films*, 348(1-2), 165-172.
- Bahadur, H., Srivastava, A. K., Sharma, R. K., & Chandra, S. (2007). Morphologies of sol-gel derived thin films of ZnO using different precursor materials and their nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 2(10), 469-475.
- Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C., & Chandra Sharma, Y. (2015). Removal of an azo dye (Orange G) from aqueous solution using modified sawdust. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, 5(2), 235-243.
- Becquerel, A. E. (1839). *Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique*, CR l'Acad.
- Benzitouni, S., Zaabat, M., Aida, M. S., Ebothe, J., Michel, J., Boudine, B., ... & Saidani, T. (2018). Morphology and photocatalytic activity of porous (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles. *Optik*, 156, 949-960.
- Boumaza, S., Bellal, B., Boudjemaa, A., & Trari, M. (2016). Photodegradation of orange G by the hetero-junction x% Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> under solar light. *Solar Energy*, 139, 444-451.
- Brown, H. E. (1957). *Zinc oxide rediscovered*. New Jersey Zinc Company.

- Carey, J. H., Lawrence, J., & Tosine, H. M. (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 16(6), 697-701.
- Chen, C., Liu, P., & Lu, C. (2008). Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 509-513.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- Crepy, M. N. (2004). *Dermatoses professionnelles aux colorants*. Documents pour le médecin du travail, (100), 565-576.
- Desoille, H., Scherrer, J., & Truhaut, R. (1980). *Précis de médecine du travail*. Masson.
- Dong, J. Y., Lin, C. H., Hsu, Y. J., Lu, S. Y., & Wong, D. S. H. (2012). Single-crystalline mesoporous ZnO nanosheets prepared with a green antisolvent method exhibiting excellent photocatalytic efficiencies. *CrystEngComm*, 14(14), 4732-4737.
- Dulman, V., Cucu-Man, S. M., Bunia, I., & Dumitras, M. (2016). Batch and fixed bed column studies on removal of Orange G acid dye by a weak base functionalized polymer. *Desalination and Water Treatment*, 57(31), 14708-14727.
- Fitzhugh, E. W. (1986). *Red Lead and Minium ; Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics 1*. National Gallery of Art and Oxford university, Press : Washington, DC, Oxford, 109.
- Flores, N. M., Pal, U., Galeazzi, R., & Sandoval, A. (2014). Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures. *RSC advances*, 4(77), 41099-41110.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Gan, G., Liu, J., Zhu, Z., Yang, Z., Zhang, C., & Hou, X. (2017). A novel magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite prepared by oxidation-precipitation process and its application for degradation of orange G in aqueous solution as Fenton-like heterogeneous catalyst. *Chemosphere*, 168, 254-263.
- Ghosh, J. P., Achari, G., & Langford, C. H. (2016). Design and evaluation of a UV LED photocatalytic reactor using anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Water Environment Research*, 88(8), 785-791.
- Gregory, P. (2002). Functional dyes. *Industrial Dyes : Chemistry, Properties, Applications*, 543-584.
- Grissom, C. A. (1986). Green earth. In *Artists' pigments ; A handbook of their history and characteristics* (Vol. 1, pp. 141-167).
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. In *Dyes and Pigments* (pp. 13-29). Springer, Cham.
- Hofmann, D. M., Hofstaetter, A., Leiter, F., Zhou, H., Henecker, F., Meyer, B. K., ... & Baranov, P. G. (2002). Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 88(4), 045504.
- Hung, P. L., Wen, M. H., Hung, K. H., Bow, J. S., Wang, H. W., Han, J. C., ... & Ratinac, K.

- R. (2010). 3D Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells : Synthesis of ITO Nanowire Arrays Inside the TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57(5B), 1157-1161.
- Jadhav, S. A., Somvanshi, S. B., Khedkar, M. V., Patade, S. R., & Jadhav, K. M. (2020). Magneto-structural and photocatalytic behavior of mixed Ni–Zn nano-spinel ferrites: visible light-enabled active photodegradation of rhodamine B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(14), 11352-11365.
- Jay Chithra, M., Sathya, M., & Pushpanathan, K. (2015). Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(3), 394-404.
- Kadam, A. N., Kim, T. G., Shin, D. S., Garadkar, K. M., & Park, J. (2017). Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 102-113.
- Khokhra, R., Bharti, B., Lee, H. N., & Kumar, R. (2017). Visible and UV photo-detection in ZnO nanostructured thin films via simple tuning of solution method. *Scientific reports*, 7(1), 1-14.
- Klingshirn, C., Fallert, J., Zhou, H., Sartor, J., Thiele, C., Maier-Flaig, F., ... & Kalt, H. (2010). 65 years of ZnO research—old and very recent results. *Physica status solidi (b)*, 247(6), 1424-1447.
- Kwon, D., & Kim, J. (2020). Silver-doped ZnO for photocatalytic degradation of methylene blue. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(7), 1226-1232.
- Kyriakopoulos, J., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2019). Decolorization of Orange-G aqueous solutions over C60/MCM-41 photocatalysts. *Applied Sciences*, 9(9), 1958.
- Li, Y., Yang, Z., Zhang, H., Tong, X., & Feng, J. (2017). Fabrication of sewage sludge-derived magnetic nanocomposites as heterogeneous catalyst for persulfate activation of Orange G degradation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 856-863.
- Maensiri, S., Laokul, P., & Promarak, V. (2006). Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly (vinyl pyrrolidone). *Journal of crystal growth*, 289(1), 102-106.
- Naveed Ul Haq, A., Nadhman, A., Ullah, I., Mustafa, G., Yasinzai, M., & Khan, I. (2017). Synthesis approaches of zinc oxide nanoparticles: the dilemma of ecotoxicity. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46(8), 1173-1181.
- Othman, N. S. (2015). Removal of Dyes by Silica Nanoparticles with Immobilized Laccase (Doctoral dissertation, Universiti Teknologi Malaysia).
- Peral, J., Domènech, X., & Ollis, D. F. (1997). Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology : International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 70(2), 117-140.

- Rawat, D., Sharma, R. S., Karmakar, S., Arora, L. S., & Mishra, V. (2018). Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 528-537.
- Ray, P. Z., & Shipley, H. J. (2015). Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. *RSC Advances*, 5(38), 29885-29907.
- Robert, D., Piscopo, A., & Weber, J. V. (2004). Selective solar photodegradation of organopollutant mixtures in water. *Solar Energy*, 77(5), 553-558.
- Saini, J., Garg, V. K., Gupta, R. K., & Kataria, N. (2017). Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of environmental chemical engineering*, 5(1), 884-892.
- Samsudin, E. M., Goh, S. N., Wu, T. Y., Ling, T. T., Hamid, S. A., & Juan, J. C. (2015). Evaluation on the photocatalytic degradation activity of reactive blue 4 using pure anatase nano-TiO<sub>2</sub>. *Sains Malaysiana*, 44(7), 1011-1019.
- Schlichter, S., Dennehy, M., & Alvarez, M. (2019). Activation of peroxymonosulfate and persulfate by metal loaded mesoporous catalysts for orange G dye degradation. *Environmental Processes*, 6(4), 805-818.
- Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Tijani, J. O., & Suleiman, M. A. T. (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11(2), 1-41.
- Suresh, D., Nethravathi, P. C., Rajanaika, H., Nagabhushana, H., & Sharma, S. C. (2015). Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using *Cassia fistula* plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 446-454.
- Vinayagam, M., Ramachandran, S., Ramya, V., & Sivasamy, A. (2018). Photocatalytic degradation of orange G dye using ZnO/biomass activated carbon nanocomposite. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(3), 3726-3734.
- Xu, L., Hu, Y. L., Pelligra, C., Chen, C. H., Jin, L., Huang, H., ... & Suib, S. L. (2009). ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2875-2885.
- Zhang, Y., Li, L., Su, H., Huang, W., & Dong, X. (2015). Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 43-59.

## Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large gap direct qui possède de nombreuses propriétés intéressantes (piézoélectrique, optique, catalytique, chimique...). Un large champ d'applications fait de lui l'un des matériaux les plus étudiés de la dernière décennie, notamment sous forme nanostructurée. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanoparticules de ZnO par différentes méthodes (co-précipitation, sol gel et micro-ondes). Ces trois catalyseurs ont été utilisés pour la photodégradation de colorant azoïque orange G sous rayonnement UV. Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques des ZnO ainsi élaborés ont été réalisées par spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV, microscopie électronique à balayage (MEB) et BET. Les résultats obtenus ont montré que le catalyseur synthétisé par micro-ondes présente la plus grande efficacité. L'étude cinétique a montré que la photodégradation de l'orange G par les trois catalyseurs est bien décrite par le modèle du pseudo-premier ordre. Le pourcentage de dégradation de l'OG par les nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par micro-ondes diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Le photocatalyseur synthétisé par micro-ondes est photostable pendant six cycles de régénération.

**Mots clés :** nanoparticules de ZnO, co-précipitation, sol gel, micro-ondes, orange G, photodégradation.

## Abstract

Zinc oxide (ZnO) is direct wide band gap semiconductor with many interesting properties (piezoelectric, optical, catalytic, chemical ...). A wide range of applications makes it one of the most studied materials in the past decade, particularly when elaborated as nanostructures. In this work, we are interested in the synthesis of ZnO nanoparticles by different methods (co-precipitation, sol gel and microwave). These three catalysts were used for the photodegradation of orange G dye under UV irradiation. The structural, morphological and optical characterizations of elaborated ZnO were performed by infrared spectroscopy, UV spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and BET. The obtained results showed that the catalyst synthesized by microwave showed the highest efficiency. The kinetic study showed that the photodegradation of Orange G by three catalysts is well described by the pseudo-first order model. The percentage of degradation of orange G by the microwave synthesized zinc oxide nanoparticles decreases with the increase of the initial dye concentration. The microwave synthesized photocatalyst was found to be fairly photostable during six regeneration cycles.

**Keywords :** ZnO nanoparticles, co-precipitation, sol gel, microwave, orange G dye, photodegradation.