

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

**Application de la méthodologie des surfaces de réponse pour optimiser
la photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch**

Présenté par : **OUERDANE Kahina**

OUCHENE Samia

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

BOZETINE Hakima

ANNANE Kahina

AZIRI Sabrina

MEZIANE Smail

MCA

MCA

MCB

Professeur

UMMTO

UMMTO

UMMTO

UMMTO

Présidente

Examinatrice

Promotrice

Co-promoteur

Session 2021 / 2022

Remerciements

On remercie en premier lieu Dieu le tout puissant, de nous avoir donné le courage pour réaliser notre travail qui a été réalisé au Laboratoire de recherche de Chimie Appliqué et Génie Chimique (LCAGC) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

On tient à exprimer nos remerciements à notre promotrice **Mademoiselle Sabrina AZIRI**, Maître de conférences classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, les mots nous s'échappent pour exprimer notre gratitude. L'idée de voler de ses propres ailes est un peu effrayante, mais on a l'impression d'avoir grandi, d'avoir acquis une certaine confiance grâce à vous et la confiance que vous nous avez accordée, on a trouvé une écoute et une franchise à toute épreuve. On a énormément apprécié le travail avec vous. On vous remercie pour votre disponibilité, vos conseils vous étiez toujours là pour nous, vos précieux conseils que vous nous avez prodigués au cours de ce stage et de nous avoir soutenus et encouragés dans les moments les plus difficiles. Merci pour tout.

Nos profonds remerciements à notre Co- promoteur **Monsieur Smail MEZIANE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, sa grande expérience, ses judicieux conseils et ses encouragements ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail de mémoire.

Nos remerciements s'adressent également à **Madame Hakima BOZETINE**, Maître de conférences classe A à l'Université de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire de Master.

On remercie également très sincèrement **Madame Kahina ANNANE**, Maître de conférences classe A à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner notre travail.

On remercie tout particulièrement **Docteur Djaouida ALLAM** pour son encouragement et son soutien. On adresse aussi nos chaleureux remerciements à l'ingénieur du laboratoire LCAGC **Madame BARECHE Tassadith** pour la caractérisation de nos échantillons et sa disponibilité.

Que l'ensemble des membres du laboratoire et du département de chimie trouvent dans cet espace nos sincères remerciements pour avoir été toujours serviable à notre égard. Un grand merci à tous les enseignants de notre cursus universitaire qui ont contribué à notre formation.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma chère mère

Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers ma mère, à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi.

A mon cher père

Ce travail est dédié à mon père Merzouk Ouerdane décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours priée pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

A mes frères et sœurs

Ahmed, Youcef, Soufiane Allah irahmou, Omar, Louiza et Sadha pour leurs encouragements et sans oublier notre petite ange Léa.

A mon cher Nacer qui m'a beaucoup soutenu.

A mes ami (e)s

Particulièrement Lilia, Radia, Chahinez, Ratiba, Samia, Amina, Nabila, Ouardia, Yasmine, Samira, Roza ; merci pour tous les bons moments.

A toute ma famille proche et éloignée.

Kahina

Dédicaces

Grace à Dieu le tout puissant, j'ai achevé la réalisation de ce modeste travail que

je tiens très chaleureusement à le dédier à :

Mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien tout au long de mes études.

A mes adorables frères et sœurs.

Mes chers amis de loin ou de près, pour leurs encouragements permanant et leur soutien moral.

Je vous remercie tous.

Samia

Introduction générale	1
Chapitre I : Partie bibliographique.....	3
I.1 Pollution des eaux de surface.....	3
I.1.1 Définition de la pollution	3
I.1.2 Types de pollution	3
I.1.2.1 Pollution physique.....	3
I.1.2.2 Pollution microbiologique.....	3
I.2.2.3 Pollution chimique	3
I.1.3 Les eaux usées.....	4
I.2 Pollution des eaux par les colorants	4
I.2.1 Les colorants synthétiques	5
I.2.2 le colorant Méthyl Orange (MO)	6
I.2.3 Impacts du colorant méthyl orange sur la santé humaine et l'environnement.....	8
I.3 Généralités sur nanomatériaux	9
I.3.1 Nanomatériaux	9
I.3.2 Classifications des nanomatériaux en fonction de leur morphologie.....	9
I.3.2.1 Nanomatériaux 0D	9
I.3.2.2 Nanomatériaux 1D	9
I.3.2.3 Nanomatériaux 2D	9
I.3.2.4 Nanomatériaux 3D	9
I.3.3. Propriétés physico-chimiques des nanomatériaux	10
I.4 Photocatalyse.....	10
I.4.1 Définition de la photocatalyse.....	10
I.4.2 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	11
I.5 L'oxyde de zinc	12
I.5.1 Définition de l'oxyde de zinc	12
I.5.2 Structure et propriétés de l'oxyde de Zinc.....	13
I.5.3 Méthodes de synthèses de ZnO.....	14
I.5.4 ZnO/Starch comme photocatalyseur	14
I.5.4.1 Starch.....	14
I.5.4.2 Mécanisme de formation et de stabilisation des NPs de ZnO.....	15
I.6 Les plans d'expériences	16
I.6.1 Définition	16

I.6.2 Formules de codage	17
I.6.3 Méthodologie des surfaces de réponse (MSR).....	17
Chapitre II : Matériels et méthodes	19
II.1 Mode opératoire de synthèse des nanoparticules ZnO/Starch	19
II.2 Caractérisation des nanoparticules ZnO/Starch.....	19
II.2.1 Spectroscopie infrarouge	19
II.2.2 Spectroscopie UV-Visible	19
II.2.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	20
II.2.4 Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)	20
II.3 Expériences de photodégradation du méthyl orange (MO)	20
II.4 Plan d'expérience et étude d'optimisation	21
II.5 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	22
II.6 Courbe d'étalonnage.....	23
Chapitre III : Résultats et discussion	24
III.1 Caractérisation des nanoparticules de ZnO/Starch	24
III.1.1 Caractérisation par spectroscopie IR	24
III.1.2 Caractérisation optique de la poudre	24
III.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	25
III.1.4 Analyse par BET	26
III.2 Optimisation de la photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch.....	27
III.2.1 Résultats expérimentaux obtenus	27
III.2.2 Analyse statistique des résultats expérimentaux	28
III.2.3 Représentation des contours	31
III.3 Etude cinétique	33
III.3.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation.....	33
III.3.2 Lois cinétiques du premier et du second ordre	34
III.3.2.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....	34
III.3.2.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre	35
Conclusion générale	37
Références bibliographiques	38

Figure I.1 : Le colorant méthyl orange (MO) utilisé dans l'industrie	6
Figure I.2 : Diagramme de bande d'énergie et les processus primaires d'électrons et de trous dans une particule semi-conductrice en présence de polluants de l'eau et d'oxygène.....	12
Figure I.3: Poudre d'oxyde de zinc	12
Figure I.4 : Structures cristallines de ZnO : (a) cubique(rocksalt), (b) cubique (zinc blende), (c) hexagonale (wurtzite)	13
Figure I.5 : Structure chimique de Starch	15
Figure I.6 : Représentation schématique du rôle de Starch dans la stabilisation des nanoparticules de ZnO	16
Figure I.7 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	18
Figure II.1: Poudre de ZnO/Starch	19
Figure II.2 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du MO.....	23
Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du méthyl orange.....	23
Figure III.1 : Spectre infrarouge de la poudre de ZnO/Starch.....	24
Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-visible de ZnO/Starch	25
Figure III.3 : Analyse par microscopie électronique à balayage de ZnO/Starch à deux agrandissements	25
Figure III.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ de ZnO/Starch.....	26
Figure III.5 : Probabilité en fonction des effets.....	29
Figure III.6 : Etude graphique des effets des facteurs et des interactions de la photodégradation de MO par ZnO/Starch.....	30
Figure III.7 : Rendement expérimentaux en fonction des rendements prédis par le modèle .	31
Figure III.8 : Contours de la photodégradation de MO par ZnO/Starch	32
Figure III.9 : Evolution du spectre d'absorption UV –Visible de MO en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO/Starch.....	33
Figure III.10 : Dégradation de méthyl orange en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence du ZnO/Starch	34
Figure III.11 : Tracés des formes linéaires des modèles cinétiques : (a) pseudo premier ordre, (b) pseudo second ordre	36

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes	5
Tableau I.2 : Propriétés du méthyl orange.....	7
Tableau II.1 : Facteurs étudiés et leurs domaines de variation.....	22
Tableau II.2 : Matrice de Box Behnken à trois facteurs en valeurs codées.....	22
Tableau III.1 : Propriétés de surface du ZnO/Starch	26
Tableau III.2 : Résultats expérimentaux de la photodégradation du MO par ZnO/Starch.....	27
Tableau III.3 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de la photodégradation	29
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques pour la dégradation de MO par ZnO/Starch.....	36

Symboles

C : concentration finale du colorant (mg. L⁻¹).

C₀ : concentration initiale du colorant (mg. L⁻¹)

E_g : Énergie du gap (eV)

k_{app} : la constante apparente de dégradation (min⁻¹)

R_{moy} : rendement moyen de la photodégradation du méthyl orange (%)

R² : Coefficient de détermination

T : Température (°C)

t : Temps d'irradiation (min)

V : la vitesse de dégradation catalytique (mg.L⁻¹.min⁻¹)

β₀ : constante du modèle

β_i : coefficient linéaire du facteur i

β_{ii} : coefficient quadratique

β_{ij} : coefficient de l'interaction

λ_{max} : la longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

Abréviations

A : Absorbance

BB : Box Behnken

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer Emmet Teller

BV : Bande de Valence

IR : Infra Rouge

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MO : Méthyl Orange

MSR : Méthodologie de Surfaces de Réponse

SC : Semi- Conducteur

T : Transmittance

UV- Vis : Ultraviolet- Visible

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des sources d'eau par divers colorants est un sujet crucial pour l'environnement. Cette pollution a des effets néfastes sur la santé humaine, la vie aquatique et l'environnement. L'élimination donc de ces polluants est indispensable et nécessaire avant leur rejet dans l'environnement [Panda et al., 2021].

De nombreuses techniques ont été employées pour éliminer les colorants des eaux usées telles que la précipitation, la coagulation, l'échange d'ions, l'osmose inverse, les membranes, les procédés électrochimiques, les procédés d'oxydation avancés, etc. Mais ces méthodes sont insuffisantes car certains colorants organiques sont difficiles à dégrader, tandis que d'autres ne sont pas facilement adsorbés et échappent au processus de traitement. Pour ces raisons, la dégradation des colorants par photocatalyse a été largement utilisée comme une approche efficace pour éliminer ces polluants organiques dans les eaux usées. La technique de photocatalyse hétérogène est largement considérée par les chercheurs pour le traitement des eaux [Ahmad et Alahmad, 2021 ; Malika et Sonawane, 2021].

Après la photocatalyse de l'eau par Fujishima et Honda [Fujishima et Honda, 1972], de nombreux oxydes métalliques semi-conducteurs, tels que ZnS, ZnO, TiO₂, ZrO₂, CuO, CdS, etc. ont été synthétisés pour décomposer les contaminants organiques. L'oxyde de zinc (ZnO) a été considéré comme un candidat favorable en raison de ses caractéristiques non dangereuses et économiques, telles qu'une grande inamovibilité thermique et chimique, le contrôle de la résistivité, les propriétés piézoélectriques, un champ quantique élevé, des morphologies flexibles et des propriétés électriques et optiques supérieures [Mallikarjunaswamy et al., 2020].

Dans la préparation de nanoparticules de ZnO, il est très important d'obtenir une distribution de taille étroite du produit final et de pouvoir contrôler la morphologie des nanoparticules. Afin d'éviter que les nanoparticules ne subissent une croissance et une agrégation spontanées, les chercheurs ont essayé d'utiliser divers ligands organiques. Le polyéthylène glycol (PEG), l'acide oléique et la gélatine sont quelques agents de polymérisation qui ont été utilisés pour contrôler la morphologie et la taille des nanoparticules [Zak et al., 2013]. L'amidon possède une bonne réactivité chimique par rapport aux autres glucides, grâce à la réactivité des groupes hydroxyles de ses unités α -glucose. Ces groupes hydroxyle peuvent réagir de la même manière que les groupes hydroxyle des alcools primaires et secondaires. Ils peuvent donc être utilisés comme agents d'oxydation pour les sels métalliques [Staroszczyk et Janas, 2010] et, pour cette raison, ils peuvent être un agent de polymérisation approprié.

En présence de divers paramètres, les tests de photodégradation donnent des résultats variés. Il est donc difficile d'élaborer des modèles efficaces pour une efficacité optimale de la

photodégradation [Ahmad et Alahmad, 2021]. Au cours de ces dernières années, la méthodologie de la surface de réponse (MSR) a été couramment utilisée pour optimiser les facteurs influents dans les processus chimiques. La méthode statistique MSR permet de schématiser les essais à partir de modèles de construction, elle permet également d'estimer les effets de nombreux paramètres et de diminuer le nombre de tests photocatalytiques à réaliser. Divers plans expérimentaux, tels que le plan factoriel 3^k , le plan Doehlert, le plan Box-Behnken et le plan composite central ont été employés pour optimiser le processus de photodégradation [Hasanpour et al., 2021]. De nombreuses études ont utilisé la MSR basée sur le plan de Box-Behnken pour optimiser l'efficacité de la photodégradation des polluants organiques dans les solutions aqueuses [Tayeb et al., 2019 ; Abbasi et al., 2020 ; Tanji et al., 2022].

Dans ce travail, la méthode micro-ondes a été utilisée pour synthétiser un nanocomposite, à savoir, ZnO/Starch. L'amidon (Starch) a été utilisé comme un agent de polymérisation, en raison de sa longue chaîne constituée de glucose. Il met fin à la mobilité des cations et, par conséquent, les particules ne peuvent pas s'agglomérer facilement. Ce nanocomposite a été testé pour la photodégradation du méthyl orange sous rayonnement UV. La méthodologie de surfaces de réponse basée sur le plan de Box-Behnken a été appliquée pour optimiser le processus de photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch.

Cette étude comporte trois parties : partie bibliographique, matériels et méthodes et résultats et discussion.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Pollution des eaux de surface

I.1.1 Définition de la pollution

La pollution d'une eau superficielle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique [Mekhalif et al., 2009], les principales sont :

- ✓ Urbaines (activités domestiques : eaux d'égout, eaux de cuisine...)
- ✓ Agricoles (engrais, pesticides)
- ✓ Industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...)

I.1.2 Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

I.1.2.1 Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels.

On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- **Pollution thermique** : elle est causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines. En effet, tout changement de température de l'eau à des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : elle est liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [Mekaoussi, 2014].

I.1.2.2 Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine.

I.1.2.3 Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les colorants (MO, RHB, BM.....).

I.1.3 Les eaux usées

L'eau usée ou résiduaire non traitée désigne des eaux d'égout qui n'ont pas subi de transformation physique ou chimique issue des activités anthropiques (domestiques, agricoles, industrielles). Le rejet direct de ses eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lacs...) [Taghzout, 2015]. On peut classer ses eaux usées en trois catégories suivant l'origine des substances polluantes :

- **Les eaux usées domestiques** : elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères...). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore.
- **Les eaux usées agricoles** : elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées par des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb, ...) [Metahri, 2012].
- **Les eaux usées industrielles** : elles proviennent essentiellement des usines, les industries textiles, ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr...), des solvants, des colorants...etc.

I.2 Pollution des eaux par les colorants

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. L'industrie textile utilise des colorants de synthèse toxiques qui polluent les eaux résiduaires. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés...

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

I.2.1 Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du 19^{ème} siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique, des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycle benzéniques, anthracène, Pérylène). Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons délocalisés), conjugués (liaisons), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. Le Tableau I.1 donne les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

I.2.2 Le colorant Méthyl Orange (MO)

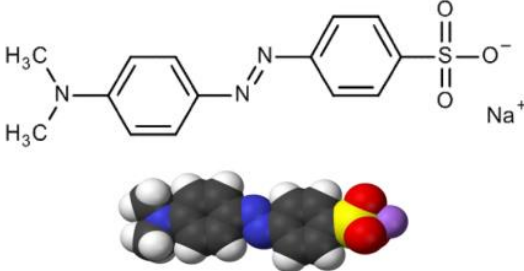
Le 4-[(4-diméthylamino) phényldiazényl] benzènesulfonate de sodium est le nom IUPAC du colorant méthyl orange (MO), également connu sous le nom d'orange III. Le colorant MO utilisé dans l'industrie est illustré par la figure I.1. Il y a également d'autres noms fondés par les chimistes comme indiqué dans le tableau I.2. Le méthyl orange est un colorant azoïque synthétique, qui est l'un des principaux colorants généralement utilisés comme agent de coloration dans les industries du textile et du cuir [Znadet al., 2018]. Il est largement utilisé dans l'imprimerie, la fabrication du papier, l'industrie pharmaceutique, l'industrie alimentaire et dans les laboratoires de recherche [Sejjeet Nadiye-Tabbiruka, 2016 ; Bhowmik et al., 2018]. Le MO est également utilisé comme indicateur dans la méthode coulométrique pour l'analyse du fénotérol en présence d'autres médicaments antiasthmatiques et dans la méthode de dosage cinétique de la cyproheptadine dans les industries pharmaceutiques [Znad et al., 2018].



Figure I.1 : Le colorant méthyl orange (MO) utilisé dans l'industrie

Le méthyl orange est un polluant organique alcalin non biodégradable. Lorsqu'il est dissous dans une solution aqueuse, il se présente sous forme basique. En revanche, lorsque la solution devient plus acide, la couleur de la solution passe du jaune (couleur alcaline) au rouge (couleur acide) en raison de la protonation [Guettaï et Amar, 2005 ; Jalil et al., 2010]. Cet avantage du MO fait que ce colorant est devenu connu comme indicateur de Hammett pour le titrage de l'acidité solide [Hammett et Deyrup, 1932]. Le tableau I.2 résume ses quelques propriétés.

Tableau I.2 : Propriétés du méthyl orange [Hanafi et Sapawe, 2020]

Propriétés	Méthyl Orange (MO)
Structure moléculaire	
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Nom chimique (IUPAC)	Benzènesulfonate de sodium 4-[(4-diméthylamino)phényldiazényl].
Autres noms	Acide benzènesulfonique, 4-[2-[4-(diméthylamino)phényl]diazényl]-, sel de sodium (1:1) ;Orange III ; acide 4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfonique, sel de sodium ;Acide Orange 52 ; Albion Methyl Orange, etc.
Indice de couleur (CI)	CI Acid Orange 52
Nombre CAS	547-58-0
Classification	Colorant azoïque
Apparence	Poudre ou cristaux jaune-orange
Absorption (λ_{max}) (nm)	465
pK _a	3.30
Masse molaire (g/mol)	327.33
Densité (g/cm ³)	1.757
Point de fusion	supérieur à 300 °C
Gamme de pH	3.0 - 4.4
Changement de couleur en fonction du pH	Rouge (pH = 3.0) à jaune (pH = 4.4)
Solubilité	Légèrement soluble dans l'eau (5.20 g/L à 20 °C), plus soluble dans l'eau chaude, pratiquement insoluble dans l'éthanol.
Sécurité/Toxicité	Cancérogène, génotoxique, mutagène.

I.2.3 Impacts du colorant méthyl orange sur la santé humaine et l'environnement

Le méthyl orange est un colorant azoïque hydrosoluble cancérigène, également reconnu comme un colorant acide ou anionique. Il peut provoquer des vomissements et des diarrhées. Des niveaux élevés d'exposition au MO peuvent entraîner la mort [Eljiedi et Kamari, 2017]. Il est également métabolisé en amines aromatiques par les micro-organismes intestinaux. Le méthyl orange est stable, présente une faible biodégradabilité et est soluble dans l'eau ; il est donc difficile de l'éliminer des solutions aqueuses par les méthodes courantes de purification ou de traitement de l'eau [Sejie et Nadiye-Tabbiruka, 2016]. La présence d'un groupe azoïque ($N=N$) et sa faible biodégradabilité en fait un sujet de préoccupation pour la science environnementale [Hosseini et al., 2011]. En général, ce type de colorant peut causer de nombreux problèmes dans les cours d'eau naturels tels que :

- Les colorants peuvent avoir des effets aigus et/ou chroniques sur les organismes exposés en fonction de la concentration de colorant et du temps d'exposition.
- Les colorants sont intrinsèquement visibles. Un rejet mineur d'effluents peut provoquer une coloration anormale des eaux de surface qui attire l'attention du public et des autorités.
- La capacité des colorants à absorber ou à réfléchir la lumière du soleil qui pénètre dans l'eau a des effets considérables sur la croissance des bactéries et perturbe leurs activités biologiques.
- Les colorants ont une structure moléculaire très différente et compliquée, ils sont donc difficiles à traiter et interfèrent avec les opérations de traitement des déchets municipaux.
- Les colorants présents dans les eaux usées subissent des modifications chimiques et biologiques, consomment l'oxygène dissous du cours d'eau et détruisent la vie aquatique.
- Les colorants ont tendance à séquestrer les ions métalliques, ce qui entraîne une microtoxicité pour les poissons et autres organismes. Le rejet de ces eaux usées colorées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution esthétique, d'eutrophisation et de perturbations de la vie aquatique [El Qada et al., 2006].

I.3 Généralités sur les nanomatériaux

I.3.1 Nanomatériaux

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

I.3.2 Classifications des nanomatériaux en fonction de leur morphologie

I.3.2.1 Nanomatériaux 0D

Les nanomatériaux de dimension zéro (0D) sont des particules sphériques qui ont trois dimensions contraintes à l'échelle nanométrique (généralement 1 à 100 nm), qui sont également appelées nanoparticules ou points quantiques. De nos jours, les nanomatériaux dimensionnels les (0D) sont d'un grand intérêt scientifique car ils sont le pont entre les structures atomiques et moléculaires et les matériaux massifs et ils ont de nombreuses applications potentielles.

I.3.2.2 Nanomatériaux 1D

Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) comprennent les nano fils, les nanotubes et les nanorods. En raison de ses propriétés fascinantes telles que les propriétés électroniques et électriques, piézoélectriques, magnétiques et catalytiques, des capteurs et des détecteurs provenant de leurs structures à l'échelle atomique et de leur morphologie (1D).

I.3.2.3 Nanomatériaux 2D

Les nanomatériaux bidimensionnels (2D) sont des films minces avec une épaisseur à l'échelle nanométrique. Avec les caractéristiques quantiques intrinsèques des électrons confinés, les nanomatériaux 2D démontrent un vaste éventail de propriétés physico-chimiques uniques, telles que la conductivité plane, l'anisotropie magnétique.

I.3.2.4 Nanomatériaux 3D

Les nanomatériaux tridimensionnels (3D) sont toujours obtenus par auto-assemblages de nanomatériaux de faible dimension (0D, 1D ou 2D) à des structures complexes telles que des nano-fibres hiérarchiques et des nanostructures méso-poreuses en forme de fleur. Les

nanomatériaux 3D sont généralement dotés avec de grandes surfaces spécifiques en combinaison avec des propriétés physico-chimiques, électriques et catalytiques uniques, telles que le transport de masse efficace et le transfert de porteurs de charge.

I.3.3. Propriétés physico-chimiques des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont, par leur très petite taille, des propriétés physico-chimiques particulières et différentes des substances classiques. Les nanoparticules ont une plus grande surface spécifique (i.e. La superficie de la surface réelle, divisée par la masse ou par le volume) que les particules classiques, ce qui les rend plus réactives : le principe est simple ; plus une particule est petite, plus elle est réactive. Des matériaux peuvent aussi acquérir de nouvelles propriétés à l'échelle nanométrique : par exemple, l'or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors qu'il devient un excellent catalyseur de réactions chimiques lorsqu'il prend des dimensions nanométriques [INRS 2014, 11 août].

I.4 Photocatalyse

I.4.1 Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est une réaction combinée entre la photochimie et un matériau solide [Ohtani, 2010]. Elle peut être définie comme l'accélération d'une photoréaction par l'action d'un catalyseur. De nombreux chercheurs ont utilisé la photocatalyse pour résoudre les problèmes environnementaux et éliminer les produits chimiques dangereux de différentes sources [Ameta et al., 2018].

Les réactions photocatalytiques peuvent être classées en deux types sur la base de l'apparence de l'état physique des réactifs.

- Photocatalyse est homogène lorsque le catalyseur et le réactif sont tous les deux dans la même phase : gazeuse, solide ou liquide. Les photocatalyseurs homogènes les plus couramment utilisés sont l'ozone et les systèmes Photon-Fenton (Fe^{2+} et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).
- Photocatalyse est hétérogène est un phénomène dans lequel une paire électrons-trous est générée lors de l'exposition d'un matériau semi-conducteur (SC) à la lumière, lorsque le catalyseur et le réactif sont dans des phases différentes. Les photocatalyseurs les plus couramment utilisés sont les semi-conducteurs (TiO_2 , ZnO , etc.).

I.4.2 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène repose sur un processus de photon-excitation d'un SC solide qui entraîne la génération d'espèces radicalaires. Le SC (ou photocatalyseur) est choisi pour sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires. La réaction de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en plusieurs étapes :

- La photo-excitation,
- Le transfert de charges,
- La production d'espèces radicalaires,
- Le processus de photodégradation.

La figure I.2 représente le diagramme de bande d'énergie et les processus primaires d'électrons et de trous dans une particule semi-conductrice en présence de polluants, de l'eau et d'oxygène.

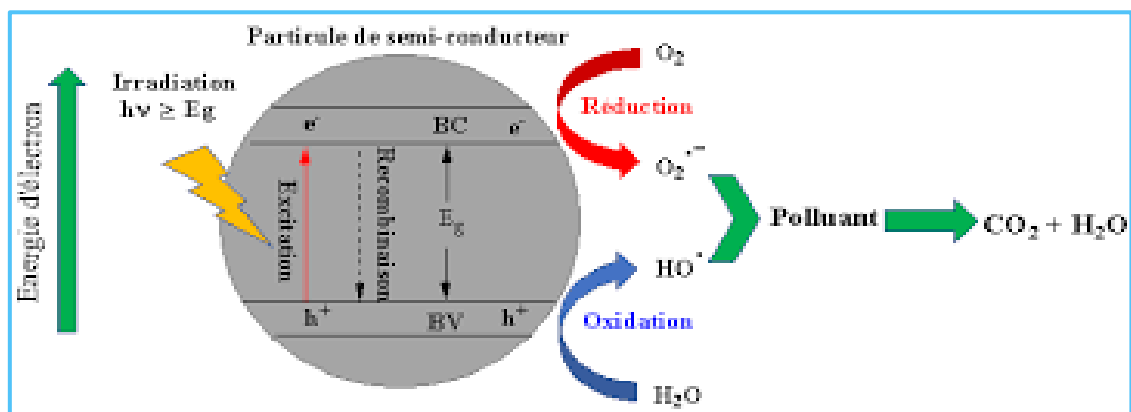


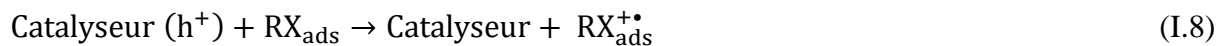
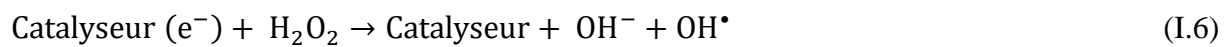
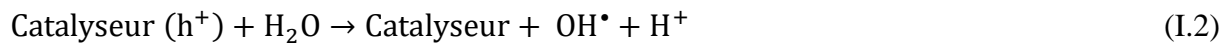
Figure I.2 : Diagramme de bande d'énergie et les processus primaires d'électrons et de trous dans une particule semi-conductrice en présence de polluants de l'eau et d'oxygène [Samadi et al., 2016 ; Hermann, 2010]

Comme nous l'avons déjà souligné, l'étape d'initiation de la photocatalyse est l'excitation du SC par irradiation pour produire des paires électron-trou (réaction 1). Les trous générés, ayant un potentiel d'oxydation élevé portent une charge positive qui peut réagir avec l'eau pour produire des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) et ions hydrogène (H^+) (réaction 2). Dans des conditions aérobies, les électrons photogénérés peuvent être piégés par l'oxygène dissous dans l'eau pour former des anions radicalaires superoxydes ($O_2^{\cdot-}$) qui réagissent avec les molécules d'eau pour produire les ions hydroxyde (OH^-) et les radicaux hydroperoxydes ($\cdot OOH$), qui sont ensuite convertis en H_2O_2 , comme le montrent les (réactions 3 ; 4 ; 5). Ces radicaux

hydroperoxydes peuvent agir comme un récepteur d'électrons, générant des radicaux hydroxydes supplémentaires ($\cdot\text{OH}$) et OH^- (réaction 6). D'autre part, H_2O_2 peut réagir avec $\text{O}_2^{\cdot-}$ en générant aussi $\cdot\text{OH}$ et OH^- (réaction 7). Enfin, le composé adsorbé (RX_{ads}) peut être directement oxydé par le trou à la surface du photocatalyseur (réaction 8), [Nosaka et Nosaka, 2017].

Ainsi, toutes les espèces contribuent finalement à la production de $\cdot\text{OH}$, qui sont les principales espèces responsables de l'élimination des molécules contaminants présentes dans les solutions [Liu et al., 2020].

Les espèces organiques sont oxydées par les radicaux ou par les trous pour finalement former du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau et des composés inorganiques [Devaraji, 2017].



I.5 L'oxyde de zinc

I.5.1 Définition de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau inorganique, de formule chimique ZnO . A l'état naturel il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée zinc blanc (Figure I.3). Il est presque insoluble dans l'eau, il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux [Jacobsson, 2009]. Le ZnO se décompose en vapeur en zinc et d'oxygène autour de 1975°C [Shen et al., 2012], ce qui reflète sa considérable stabilité.



Figure I.3: Poudre d'oxyde de zinc

I.5.2 Structure et propriétés de l'oxyde de Zinc

Dans la nature, l'oxyde de zinc est connu sous le nom de Zincite, ce cristal se trouve sous plusieurs structures cristallines (figure I.4) :

- Hexagonale compacte (Wurtzite) ;
- Cubique (Blende), lorsqu'il est synthétisé et déposé sur certains substrats de symétrie cubique ;
- Cubique (Rocksalt), lorsqu'il est exercé une pression hydrostatique de 10 à 15 GPa au ZnO de structure Wurtzite [Hafdallah, 2007].

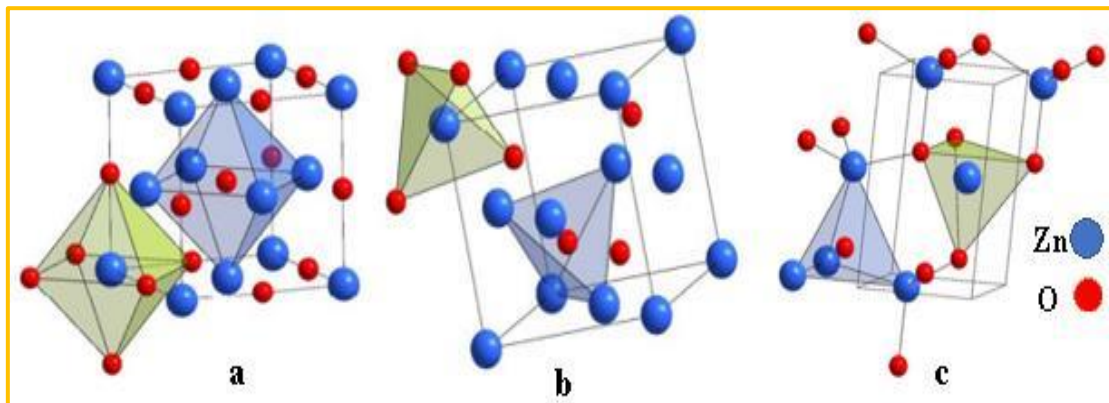


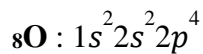
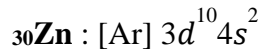
Figure I.4 : Structures cristallines de ZnO : (a) cubique (rocksalt), (b) cubique (zinc blende), (c) hexagonale (wurtzite) [Özgüret al., 2005]

Les ions d'oxygène O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et les cations de zinc, Zn^{2+} , occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques avec un arrangement identique aux ions O^{2-} . Chaque cation de zinc est entouré par quatre ions d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa. Les ions d'oxygènes et les cations de zinc occupent 40 % du volume total du cristal.

Ces diverses conformités apportent de nombreuses propriétés à l'oxyde de zinc :

Des propriétés électriques : Le ZnO est un semi-conducteur de type II - VI à large bande interdite de 3,37 eV [Girard et al., 1997 ; Ozawa et al., 2003]. Il présente une conductivité naturelle de type n causée par la présence des atomes de zinc interstitiels [Minami et al., 1986].

Les structures électroniques de Zinc et d'oxygène sont :



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

- **Des propriétés optiques :** L'oxyde de zinc est transparent dans le domaine du visible. Cette propriété lui permet d'être classé dans les oxydes conducteurs (transparent conductive oxide, en anglais, noté TCO) [Ravichandran et al., 2013].
- **Des propriétés électromécaniques :** L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique. Cette propriété est directement liée à la structure cristalline de ZnO. En effet, sa structure appartient au groupe de symétrie P63 mc ; cette structure ne possède pas de centre de symétrie d'où la non - superposition des barycentres des charges positives et négatives.
- **Des propriétés catalytiques :** Comme nous le démontrerons dans notre projet, l'oxyde de zinc possède des propriétés photocatalytiques : réactions d'oxydation et de déshydrogénation.

I.5.3 Méthodes de synthèse de ZnO

De nombreuses méthodes ont été développées pour synthétiser des nanoparticules de ZnO de différentes tailles et morphologies, notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Ye et al., 2005], le dépôt physique en vapeur (PVD) [Tului et al., 2010], l'ablation laser [Zamiri et al., 2012] et la pulvérisation cathodique. Toutefois, ces méthodes sont très coûteuses.

Récemment, les chercheurs ont développé des méthodes moins dispendieuses et facile à élaborer telles que la méthode électrochimique [Ching et al., 2013], le procédé de spray pyrolysis [Chen et al., 2013], le procédé sol-gel, la méthode hydrothermale [Liy et al., 2017], la méthode de précipitation [Lanje et al., 2013] et la méthode micro-ondes [Chauhan et al., 2018].

I.5.4 Mécanisme de formation et de stabilisation des nanoparticules (NPs) de ZnO

Lorsque les NPs de ZnO sont préparées sans utiliser d'agent protecteur tel que l'amidon, on constate que la plupart des NPs existent sous forme agglomérée. Les nanoparticules de ZnO provoquent une agglomération immédiate pendant la synthèse en raison des forces d'attraction de Vander Waals [Vasileva, 2016]. Lorsque la concentration d'ions Zn^{2+} ou d'ions OH^- augmente, les particules de ZnO sursaturés s'agglomèrent plus librement et deviennent plus grandes [Wang et al., 2018]. Parmi les différents ligands organiques employés comme agents stabilisants, l'amidon présente une réactivité chimique élevée par rapport aux autres saccharides, en raison de la forte réactivité des groupes OH de ses unités α -glucose [Zak et al., 2013].

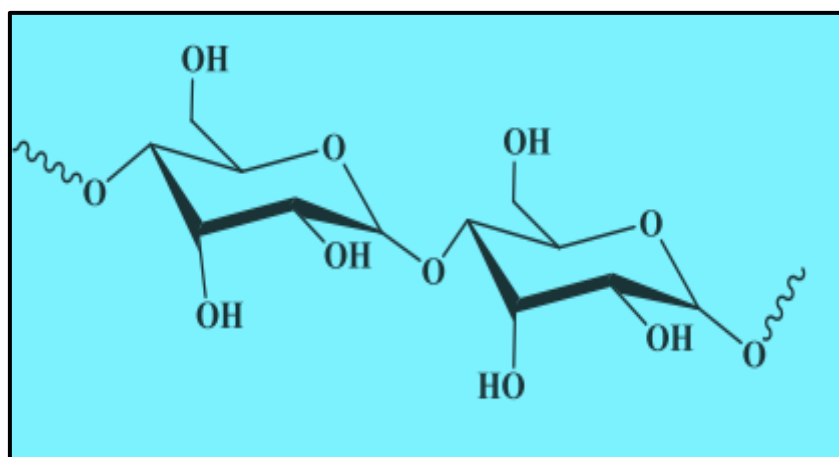


Figure I.5 : Structure chimique de Starch

La stabilisation par l'amidon pourrait être dû soit à sa capacité à augmenter la viscosité de la solution, soit à sa capacité à produire des complexes avec des ions métalliques. De plus, l'amidon soluble protège et empêche l'agglomération des NPs de ZnO par l'action de l'encombrement stérique ou électrostatique et stabilise ainsi les NPs de ZnO [Vasileva, 2016]. Le rôle de l'amidon dans la stabilisation des NPs de ZnO a été suggéré schématiquement et présenté dans la figure I.6 [Hassanein et al., 2021]. Les paires d'électrons solitaires sur les atomes d'oxygène de l'amidon sont capables de jouer le rôle de ligands pour se coordonner aux ions de zinc afin de former un complexe zinc-amidon (Première étape). Lorsque la solution de NaOH est ajoutée, le complexe zinc-amidon réagit avec les ions OH^- pour former $Zn(OH)_4^{2-}$ autour des groupes OH de l'amidon (deuxième étape). Ensuite, $Zn(OH)_4^{2-}$ se déshydrate par séchage et calcination en ZnO près de l'amidon ; l'adsorption de l'amidon sur la surface des NPs

de ZnO (troisième étape) indique que l'amidon sert d'obstacle à l'agrégation et agit comme un bon stabilisateur des NPs de ZnO.

I.6 Les plans d'expériences

I.6.1 Définition

Les plans d'expériences sont capables d'organiser des essais qui guident une recherche ou des études scientifiques et industrielles. Ils sont utilisés dans le but de déterminer les modèles mathématiques qui mettent en relation les grandeurs d'intérêt (y) aux variables contrôlables (x_i). N'importe quelle réponse expérimentale s'écrit sous le model suivant avec e qui est l'erreur expérimentale : $Y = f(X, X_1, \dots, X_i) + e$

L'étude d'un phénomène par une méthodologie d'expériences nécessite 3 étapes :

- a. L'identification des facteurs.
- b. La modélisation : cette étape vient après l'identification, elle consiste à établir une équation qui permet de décrire le changement de la réponse en fonction des facteurs donnés.
- c. L'optimisation : cette étape est relative à la détermination des conditions expérimentales optimales pour un meilleur résultat, cette étape se fait par l'interprétation des courbes isoréponses (les contours).

Deux catégories de variables interviennent pour n'importe quel problème d'optimisation :

- 1- Les variables opératoires (X_i) : dites aussi les facteurs, ils doivent être quantitatives (température, pression) et variables (contrôlables).
- 2- La réponse (y) : appelée aussi une fonction de réponse (exemple rendement d'une réaction à étudier). Elle doit être quantitative et dépend des variables opératoires. L'optimisation se fait sur la réponse, où la surface de réponse est formée par l'ensemble des réponses.

I.6.2 Formules de codage

Généralement les facteurs sont indiqués par des unités différentes, et la comparaison de leur effet ne peut pas avoir lieu sauf s'ils sont transformés en valeurs codées, qui sont définies sous la forme suivante [Merabet et al., 2009] :

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (I. 9)$$

où

x_i représente la variable codée,

X_i est la variable réelle,

X_0 est la valeur au centre du domaine d'étude (variable réelle),

ΔX est la valeur de la moitié de l'intervalle du domaine d'étude (variable réelle).

I.6.3 Méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

C'est une stratégie statistique expérimentale qui a pour objectif d'analyser par la méthode de la régression multiple les données résultantes à partir des expériences statistiquement élaborées et résoudre des équations multivariées en parallèle. La surface de réponse est une représentation graphique des équations. A partir de cette représentation, on peut décrire les effets individuels et aussi cumulatifs des variables contrôlées sur la réponse. Elle permet aussi de déterminer les interactions communes entre les variables contrôlées et d'étudier leur effet sur la réponse [Merabet et al., 2009].

Le plan de Box Behnken est une méthodologie de surface de réponse. Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent des plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions [Zawlotski et al., 2004], c'est un plan à 03 niveaux (niveau bas noté par -1, niveau au centre noté par 0, niveau haut noté par +1). Il est construit sur un cube où les points expérimentaux ne sont pas placés aux sommets du cube mais au milieu des arêtes. On ajoute ensuite des points au centre du domaine d'étude. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure I.7.

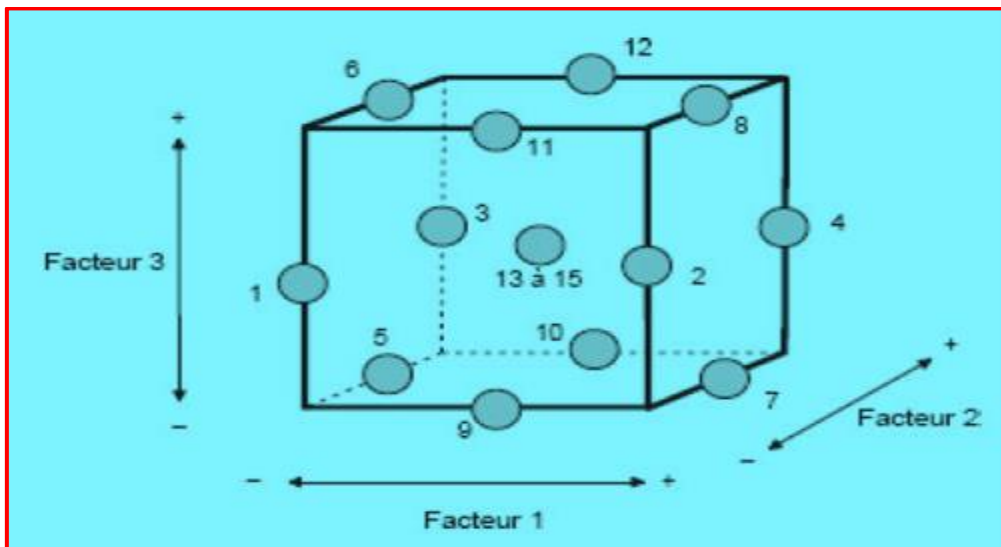


Figure I.7 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Mode opératoire de synthèse du nanocomposite ZnO/Starch

Le nanocomposite ZnO/Starch a été préparé par la méthode micro-ondes. On dissout 1 g d'amidon (starch) dans 50 ml d'une solution d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentration 1.5 M. On ajoute de l'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 2M goutte à goutte et sous agitation jusqu'à avoir un pH basique égal à 10.67. On laisse ensuite sous agitation pendant 30 minutes. Le mélange ainsi obtenu est versé dans un cristalliseur de 500 ml puis irradié à l'aide d'un micro-ondes domestique pendant 4 min (deux fois) à la puissance 800 Watt. Le précipité blanc résultant est refroidi à température ambiante. Il est ensuite récupéré par centrifugation et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois. Le précipité est ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h et calciné à 400°C pendant 4h en utilisant un pas de 10 °C/min. La poudre ZnO/Starch synthétisée de couleur grise est représentée par la figure II.1.



Figure II.1: Poudre de ZnO/Starch

II.2 Caractérisation de ZnO/Starch

II.2.1 Spectroscopie infrarouge

L'analyse FTIR a été utilisée pour déterminer les types de groupements fonctionnels et les liaisons chimiques des molécules présentes dans le nanocomposite ZnO/Starch. L'absorption caractéristique des vibrations des groupes fonctionnels du catalyseur a été identifiée en effectuant un balayage dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectromètre infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IRAffinity-1S CE (Japon).

II.2.2 Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques de ZnO/Starch ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Cette méthode est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique et de la matière dans

le domaine allant de 180 et 800 nm. L'absorption des rayonnements par une molécule dans cette gamme de longueur d'onde provoque des transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité. Elle nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC (Japon).

II.2.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La forme, la taille et les microstructures de la poudre ZnO/Starch ont été caractérisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. C'est un outil d'observation et d'analyse de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains et leurs agglomérations selon le grossissement choisi. Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur l'interaction électrons-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique très énergétique. Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de cette étude est de marque PHILIPS ESEM XL 30 (Allemagne).

II.2.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'adsorption- désorption d'azote est une technique nécessaire pour classer les matériaux selon leurs porosités. Elle permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux comme la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores, etc. La méthode BET met en œuvre l'adsorption d'un gaz à basse température (généralement de l'azote à 77°K). L'isotherme d'adsorption est supposé suivre le modèle développé par Stephan Brunauer, Paul Emmet, et Edward Teller en 1938 qui permet de modéliser une adsorption multicouche.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Quantachrome Nova 2000e (Allemagne) par construction de l'isotherme. Notons que la poudre de ZnO/Starch a subi préalablement un dégazage à la température de 250°C pendant une durée de 4 heures.

II.3 Expériences de la photodégradation du méthyl orange (MO)

Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans une solution aqueuse en utilisant le méthyl orange (MO) comme contaminant. Les expériences de photodégradation sont effectuées dans un réacteur cylindrique de 250 mL. L'agitation du mélange catalyseur-colorant est assurée par une agitation magnétique. Avant l'irradiation, le mélange est d'abord agité à l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption-désorption. L'irradiation est réalisée en utilisant une lampe UV de longueur d'onde 365 nm.

Pour chaque expérience, une quantité donnée de ZnO/Starch est mise en contact avec 50 ml d'une solution de méthyl orange de concentration initiale connue. Toutes les expériences de photodégradation sont effectuées en gardant le pH constant qui est égal à 6.5 (pH de la solution). Après un temps de contact bien déterminé, le mélange est centrifugé, le surnageant est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle en MO. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV 1601PC (Japon).

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

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

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

II.4 Plan d'expérience et étude d'optimisation

Dans la présente étude, la méthodologie de surface de réponse utilisant le plan de Box Behnken a été utilisée pour maximiser le rendement de photodégradation de méthyl orange par ZnO/Starch. Ce plan permet en douze expériences auxquels on peut ajouter un ou plusieurs points au centre du domaine de quantifier pour trois facteurs les effets linéaires, quadratiques et les interactions entre les facteurs. L'équation du second degré qui décrit le processus de photodégradation s'écrit :

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (\text{II. 2})$$

où

R : rendement prédit (%),

k : nombre de facteurs,

β_0 : constante du modèle,

β_i : coefficient linéaire du facteur i ,

β_{ii} : coefficient quadratique,

β_{ij} : coefficient de l'interaction,

x_i : variable dans sa forme codée.

Les paramètres quantitatifs pouvant avoir une influence sur la photodégradation du méthyl orange examinés dans cette étude sont : la concentration initiale en colorant (C_0), la masse de catalyseur (m) et le temps d'irradiation (t). Les différentes valeurs que peut prendre chaque facteur, appelées niveaux, sont consignées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Facteurs étudiés et leurs domaines de variation

Facteurs	Symboles	Niveaux		
		-1	0	+1
Concentration initiale en méthyl orange (mg/L)	$X_1 = C_0$	5	15	25
Masse de catalyseur (g)	$X_2 = m$	0.05	0.1	0.15
Temps d'irradiation (min)	$X_3 = t$	10	50	90

Le plan d'expérimentation en variables codées est donné par le tableau II.2.

Tableau II.2 : Matrice de Box Behnken à trois facteurs en valeurs codées

Expérience	x_1	x_2	x_3	Réponses
1	-1	-1	0	R_1
2	1	-1	0	R_2
3	-1	1	0	R_3
4	1	1	0	R_4
5	-1	0	-1	R_5
6	1	0	-1	R_6
7	-1	0	1	R_7
8	1	0	1	R_8
9	0	-1	-1	R_9
10	0	1	-1	R_{10}
11	0	-1	1	R_{11}
12	0	1	1	R_{12}
13	0	0	0	R_{13}
14	0	0	0	R_{14}
15	0	0	0	R_{15}

II.5 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) du colorant méthyl orange 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. Les résultats sont donnés par la figure II.2 et montre que l'absorption est maximale à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$.

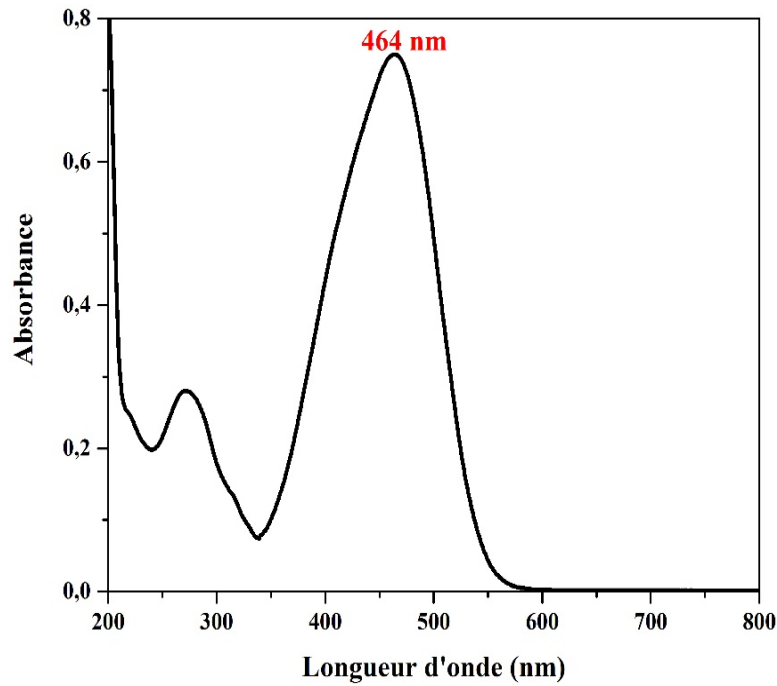


Figure II.2: Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du méthyl orange

II.6 Courbe d'étalonnage

Une solution mère de méthyl orange de concentration 1g/L a été préparée, les autres concentrations sont obtenues par dilution de cette solution. La figure II.3 représente la courbe d'étalonnage, elle est obtenue en faisant varier la concentration du colorant MO de 0 à 10 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions colorées par spectrophotométrie sont effectuées à la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{\max} (464 nm)

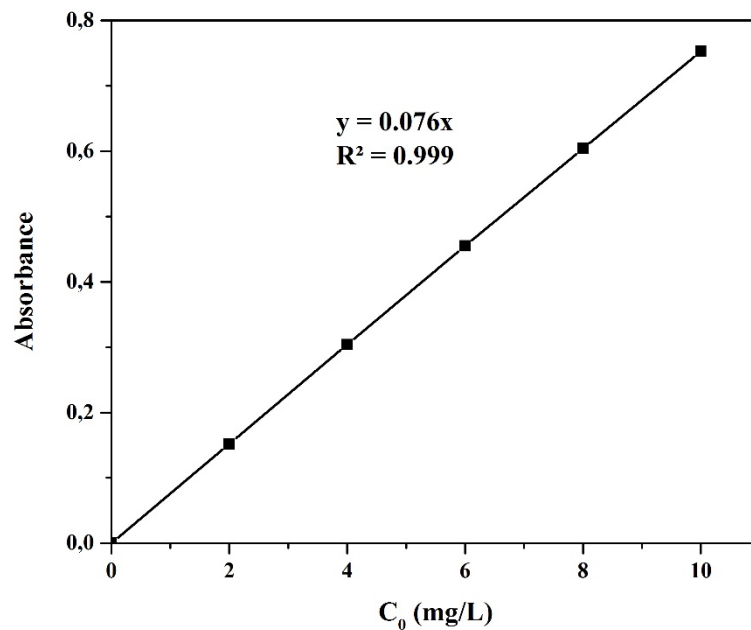


Figure II.3: Courbe d'étalonnage du méthyl orange

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation du nanocomposite ZnO/Starch

III.1.1 Caractérisation par spectroscopie IR

L'analyse IR a été utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels du nanocomposite ZnO/Starch. Le spectre représenté par la figure III.1 présente trois bandes d'absorption à 470, 688 et 873 cm^{-1} , qui caractérisent la bande de vibration de la liaison Zn-O [Hassan Basri et al., 2020 ; Jadoun et al., 2022]. Les pics observés à 1050 et 2982 cm^{-1} correspondent aux bandes d'élongation des liaisons C-O des groupements C-O-C et C-H de l'amidon, respectivement [Zak et al., 2013].

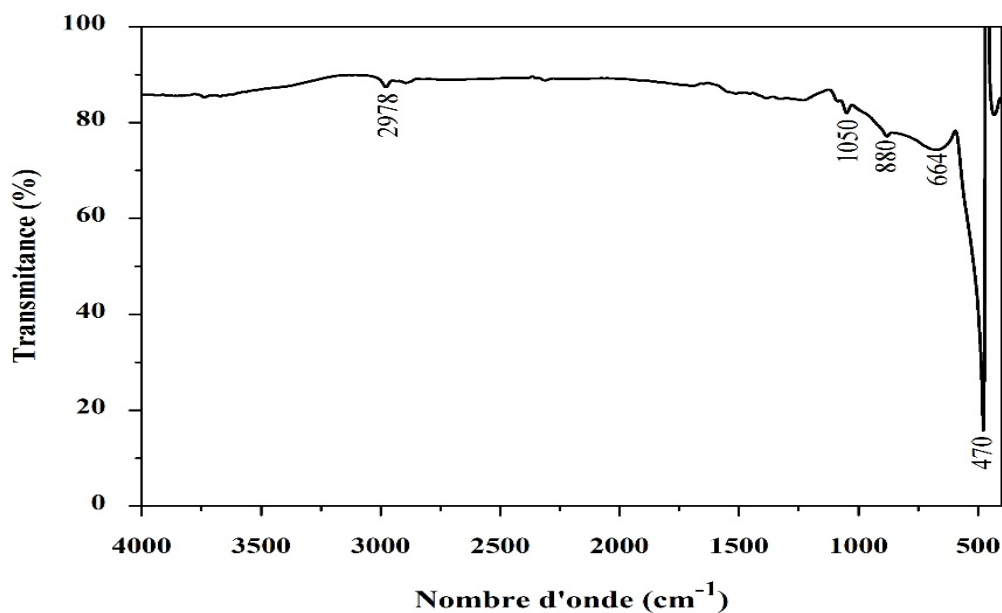


Figure III.1 : Spectre infrarouge de la poudre de ZnO/Starch

III.1.2 Caractérisation optique de la poudre

Les propriétés optiques de ZnO/Starch ont été évaluées en utilisant la technique d'absorption UV-Visible. Dans les spectres d'absorption UV-Vis, le transfert des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est attribué à l'énergie de la bande interdite des cristaux de ZnO. Les mesures d'absorption UV-Vis des nanoparticules de ZnO ont été confirmées dans la plupart des recherches dans la gamme 350-380 nm.

Le spectre d'absorption UV-visible du nanocomposite ZnO/Starch est donnée par la figure III.2, une bande d'absorption autour de 290 nm a été observée, elle peut être attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ de la double liaison C=C. Le spectre montre aussi un pic à 377 nm dû à l'absorption de la bande interdite intrinsèque, validant la formation de nanoparticules de ZnO [Alyamani et al., 2021]. Ces deux bandes indiquent la présence de ZnO et de carbone dans ce nanocomposite.

L'énergie de gap (E_g) peut être déterminée à partir de la longueur d'onde maximale (377 nm) en utilisant l'équation suivante [Pourshirband et al., 2021]:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{\max}} \quad (\text{III. 1})$$

Le pic observé à 377 nm correspond à une énergie de gap de 3.29 eV.

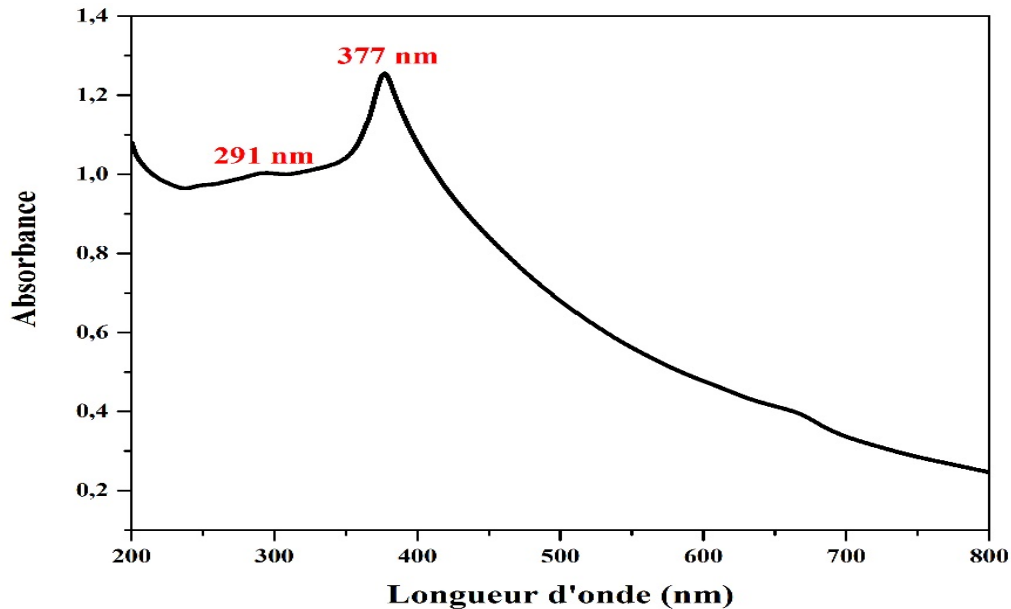


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-visible de ZnO/Starch

III.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats de caractérisation par MEB de la poudre de ZnO/Starch à deux agrandissements sont présentés par la figure III.3. Les figures montrent que les particules ont une forme hexagonale ; formation de deux couches minces ZnO et carbone amidon.

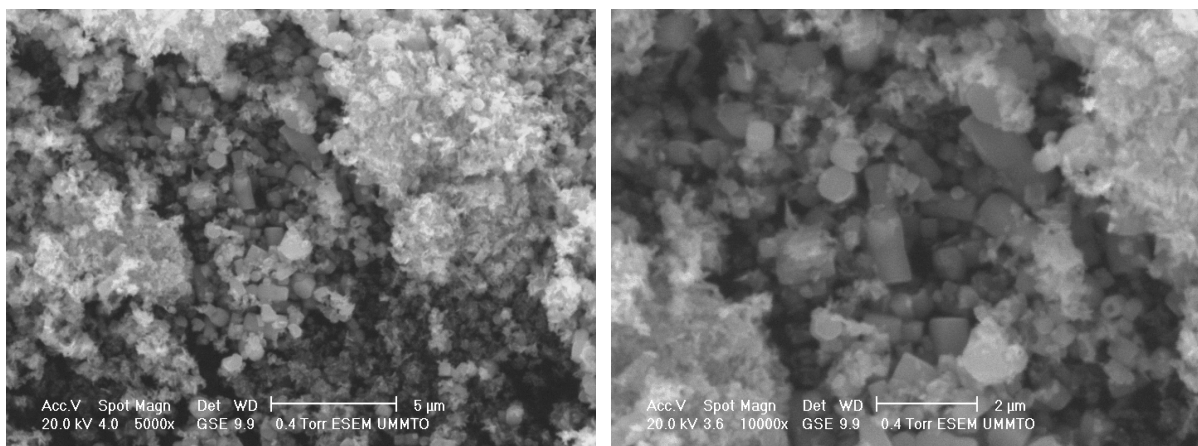


Figure III.3 : Analyse par microscopie électronique à balayage de ZnO/Starch à deux agrandissements

III.1.4 Analyse par BET

La figure III.4 représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote du nanocomposite ZnO/Starch.

L'étude de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote (N_2) a été réalisée pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores de la poudre de ZnO/Starch. L'isotherme présenté par la figure III.4 est de type III [Rana et al., 2021]. La surface spécifique, le volume total des pores et le diamètre des pores de ZnO/Starch sont donnés par le tableau III.1.

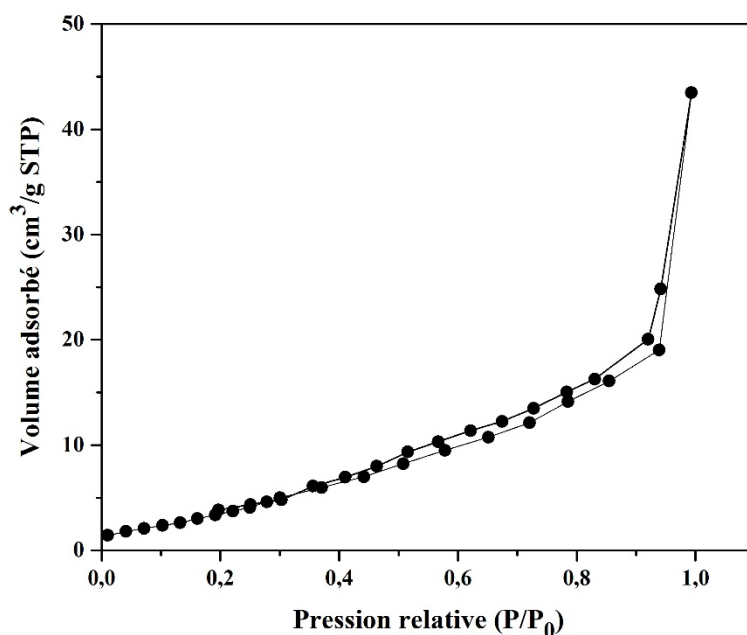


Figure III.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 de ZnO/Starch

Tableau III.1 : Propriétés de surface du ZnO/Starch

Propriétés	Valeurs
Surface spécifique (S_{BET}) (m^2/g)	18.641
Volume total des pores (cm^3/g)	0.051
Diamètre de pores (Å)	19.792

III.2 Optimisation de la photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch

Dans cette étude, la méthodologie des surfaces de réponses a été appliquée pour optimiser les facteurs pouvant influencer sur la photodégradation du méthyl orange par le nanocomposite ZnO/Starch. Parmi les plans d'expériences, nous avons opté pour celui de Box-Behnken à trois niveaux. Les facteurs étudiés sont : la concentration initiale en méthyl orange, le temps d'irradiation et la masse de catalyseur. Cette partie consiste à estimer, d'abord, à partir d'une analyse statistique des résultats expérimentaux, les effets de ces trois variables indépendantes sur le rendement de la photodégradation. Un modèle polynomial sera ensuite proposé et sa validité sera discutée. Enfin, des courbes d'isoréponses seront proposées et discutées.

III.2.1 Résultats expérimentaux obtenus

Le tableau III.2 montre le plan d'expériences de Box-Behnken (3 facteurs) avec des valeurs réelles des niveaux des facteurs. C'est un plan avec 12 expériences incluant 3 expériences au centre. Les 3 dernières colonnes sont dédiées aux valeurs, respectivement, du rendement expérimental et du rendement théorique. Le rendement expérimental de photodégradation est compris entre 11% et 99,21%, ce qui confirme l'importance du choix des intervalles des paramètres. Les résultats des expériences montrent les combinaisons statistiques des variables étudiées (la concentration en polluant, la masse du catalyseur et le temps d'irradiation).

Tableau III.2: Résultats expérimentaux de la photodégradation du MO par ZnO/Starch

Expérience	C ₀	m	t	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R _{moy} (%)
1	5	0.05	50	84.47	87.02	85.75
2	25	0.05	50	25.79	24.17	24.98
3	5	0.15	50	82.63	82.61	82.62
4	25	0.15	50	45.84	42.09	43.97
5	5	0.1	10	31.32	31.65	31.49
6	25	0.1	10	11.00	12.00	11.50
7	5	0.1	90	99.21	99.47	99.34
8	25	0.1	90	56.05	54.33	55.20
9	15	0.05	10	16.58	16.91	11.75
10	15	0.15	10	27.37	25.03	26.20
11	15	0.05	90	76.67	75.98	75.83
12	15	0.15	90	91.32	93.00	92.16
13	15	0.1	50	53.42	53.11	53.27
14	15	0.1	50	54.21	53.91	54.06
15	15	0.1	50	52.19	51.87	52.03

II.2.2 Analyse statistique des résultats expérimentaux

L'analyse statistique (tableau III.3) des résultats obtenus a été effectuée avec le logiciel Modde 6. Elle comprend, les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard et la p-value. Dans le domaine expérimental étudié les résultats de l'analyse statistique montrent que les coefficients de la masse de catalyseur, du temps d'irradiation et des interactions concentration initial en méthyl orange-concentration initiale en méthyl orange, concentration initiale en méthyl orange-masse de catalyseur, masse de catalyseur- masse de catalyseur et masse de catalyseur- temps d'irradiation sont positifs. Par conséquent, ces facteurs et interactions influent positivement sur le rendement de la photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch. La concentration initiale en méthyl orange et les autres interactions temps d'irradiation-temps d'irradiation, concentration initiale en méthyl orange-temps d'irradiation ont des coefficients négatifs, leur influence sur le rendement de la photodégradation est par conséquent est négatif, c'est-à-dire une augmentation de ce facteur et de ces interactions entraîne une diminution du rendement.

Nous avons utilisé comme indicateur les valeurs de la p-value pour évaluer quels sont les termes du modèle qui sont importants.

D'après les valeurs de P, le temps d'irradiation avec une p-value de $4,23.10^{-17}$ est le facteur le plus influent dans la photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch. Il est suivi par concentration initial en méthyl orange et la masse de catalyseur. Quant aux interactions, leur influence par ordre décroissant sur le rendement est le suivant : concentration initiale en méthyl orange-temps d'irradiation, concentration initiale en méthyl orange-masse de catalyseur, temps d'irradiation-temps d'irradiation, masse de catalyseur-masse de catalyseur, masse de catalyseur-temps d'irradiation et concentration initial en méthyl orange-concentration initial en méthyl orange.

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la qualité du modèle statistique, parmi lesquelles on peut citer : le coefficient de détermination (R^2), pour estimer l'adéquation du modèle, le coefficient de détermination indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus il est proche de 1, plus le modèle est bien expliqué.

Tableau III.3 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de la photodégradation

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	p-value
C_0	-20.1981	1.10864	6.36E-14
M	4.98625	1.10864	0.00021999
T	29.5469	1.10864	4.23E-17
$C_0 * C_0$	1.17458	1.63188	0.479991
$m * m$	4.66334	1.63188	0.00973004
$t * t$	-4.87542	1.63188	0.00727584
$C_0 * m$	5.86125	1.56786	0.00129598
$C_0 * t$	-6.045	1.56786	0.00098593
$m * t$	1.63375	1.56786	0.309832

Les probabilités en fonction des effets illustrées par la figure III.5 montre que les termes d'interaction masse du catalyseur-temps d'irradiation et le terme d'interaction quadratique concentration initiale en MO-concentration initiale en MO sont sur la droite passant au voisinage de zéro, tombent sur la ligne droite ce qui signifie qu'ils n'ont pas d'effet sur le rendement de la photodégradation du colorant.

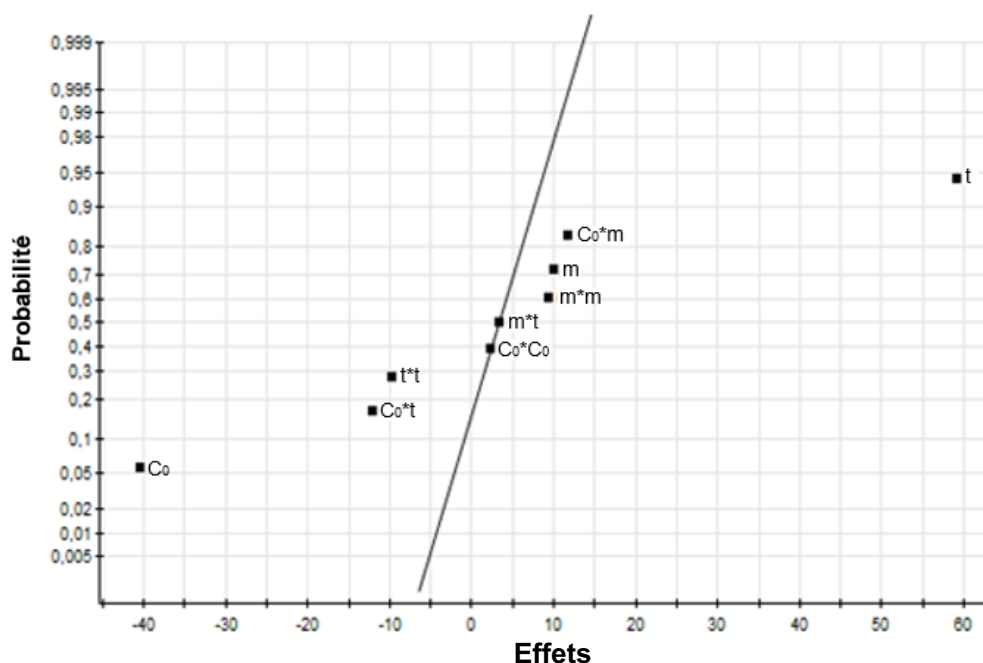


Figure III.5: Probabilité en fonction des effets

La figure III.5 nous permet d'observer l'effet des facteurs étudiés sur les réponses. Les résultats obtenus montrent que l'effet du temps d'irradiation et la masse du catalyseur influent de façon positive sur la réponse, cependant la concentration initiale du MO influe négativement. On

observe une influence positive pour les interactions concentration initiale du MO- masse du catalyseur, masse du catalyseur - masse du catalyseur, masse du catalyseur-temps d'irradiation et la concentration initiale du MO- la concentration initiale du MO. Par contre l'influence est négative pour les interactions concentration initiale du MO-temps d'irradiation et temps d'irradiation-temps d'irradiation.

On remarque aussi que l'effet du temps d'irradiation (59.09) sur le rendement de photogradation de méthyl orange est environ 1.46 fois que celui de la concentration initiale en méthyl orange (-40.39) et environ 5.93 que celui de la masse de catalyseur (9.97).

Le modèle mathématique en fonction de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

$$R = 53.273 - 20.198 x_1 + 4.986 x_2 + 29.547 x_3 + 1.174 x_1^2 + 4.663 x_2^2 - 4.875 x_3^2 + 5.861 x_1 x_2 - 6.045 x_1 x_3 + 1.633 x_2 x_3 \quad (\text{III. 2})$$

La valeur du $R^2 = 0.982$, signifie que la réponse est très bien expliquée par le modèle proposé.

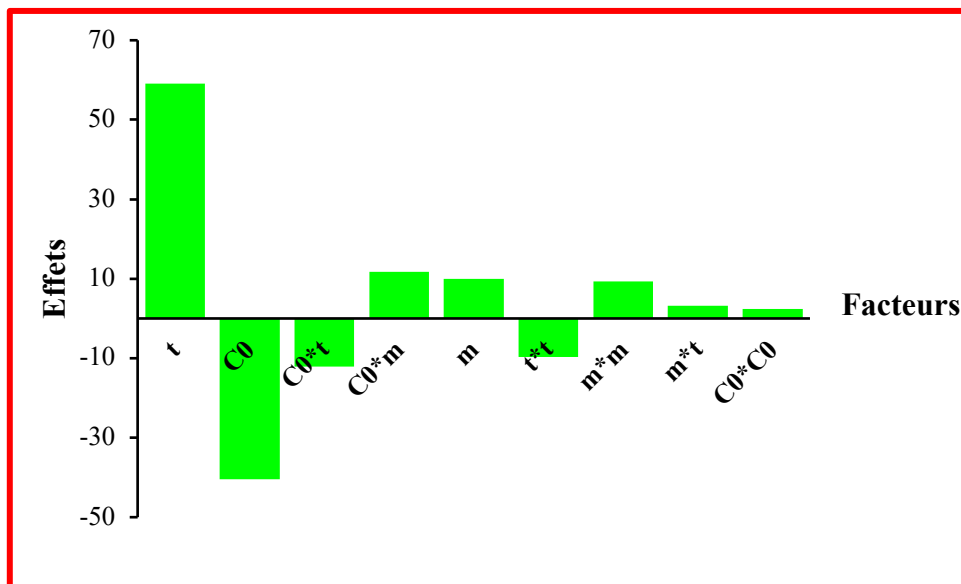


Figure III.6: Etude graphique des effets des facteurs et des interactions de la photodégradation de MO par ZnO/Starch

Les valeurs des rendements expérimentaux de la photodégradation en fonction des rendements prédits par le modèle sont représentées allant de la plus faible valeur du rendement à la valeur la plus élevée par la (figure III.7). Des corrélations linéaires favorables peuvent être observées selon le graphique obtenu. Ces corrélations entre les résultats observés lors des essais réalisés et ceux modélisés par le logiciel démontrent l'adéquation entre le modèle mathématique établi pour la photodégradation de méthyl orange par ZnO/Starch. Par conséquent, il est possible de

conclure que le modèle établi pour la photodégradation est significatif et permet de prédire le rendement de photodégradation de MO dans le domaine expérimental étudié.

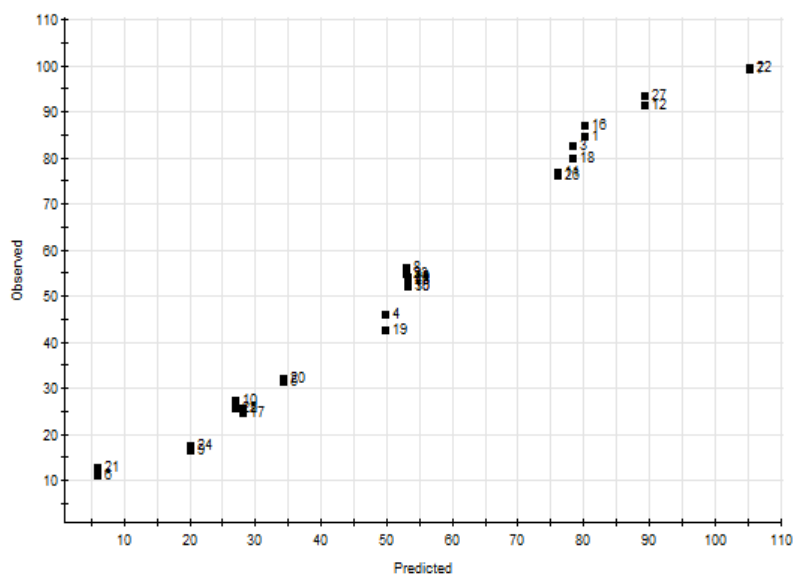


Figure III.7 : Rendement expérimentaux en fonction des rendements prédis par le modèle

III.2.3 Représentation des contours

En utilisant la MSR basée sur le plan expérimental, les effets des variables indépendantes (la concentration initiale du MO, le temps d'irradiation et la masse du catalyseur) sur la dégradation de MO par ZnO/Starch ont été illustrés par les contours des surfaces de réponses (courbes d'isoreponses) représentées par la figure III.8. L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de la dégradation dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le rendement de dégradation. La figure III.8(a) illustre l'effet de la concentration initiale en méthyl orange et de la masse de catalyseur sur le rendement de photodégradation, le temps d'irradiation étant fixé au centre du domaine. Le rendement de la photodégradation dépend de la concentration initiale de MO, les résultats ont montré que l'augmentation de la masse de catalyseur améliorerait le rendement pendant une courte durée avec un rendement de 54.1% et l'efficacité de la dégradation a été diminuée en augmentant la concentration initiale de MO à 33%. Au fur et à mesure que la concentration initiale de MO diminue, l'activité photocatalytique augmentait avec un rendement de 74.9% malgré la diminution de la masse de catalyseur.

La figure III.8 (b) montre l'évolution du rendement de photodégradation en fonction de la concentration initiale du colorant MO et du temps d'irradiation en maintenant la masse de catalyseur au centre du domaine expérimental. On constate que la photodégradation est

favorisée à des valeurs élevées du temps d'irradiation et à de faibles valeurs de la concentration initiale en méthyl orange. L'augmentation du temps d'irradiation a augmenté la photodégradation avec un rendement de 95% avec des concentrations faibles du colorant, cela pourrait être compris par le fait que plus le processus était exposé longtemps à la lumière UV, plus la surface du photocatalyseur était exposé au radical hydroxyle, qui photodégradait plus MO.

La forme parallèle du tracé des contours (figure III.8(c)) a révélé que l'interaction de la masse du catalyseur et du temps d'irradiation améliorait la photodégradation MO. La figure montre que plus le temps d'irradiation et la masse de ZnO/Starch sont élevés, meilleur est le rendement de photodégradation obtenu. A l'inverse, plus le temps d'irradiation et la masse de catalyseur sont faibles, moins le rendement est important. L'augmentation de la masse du catalyseur et le temps d'irradiation a augmenté le la photodégradation a un rendement de 82.1%.

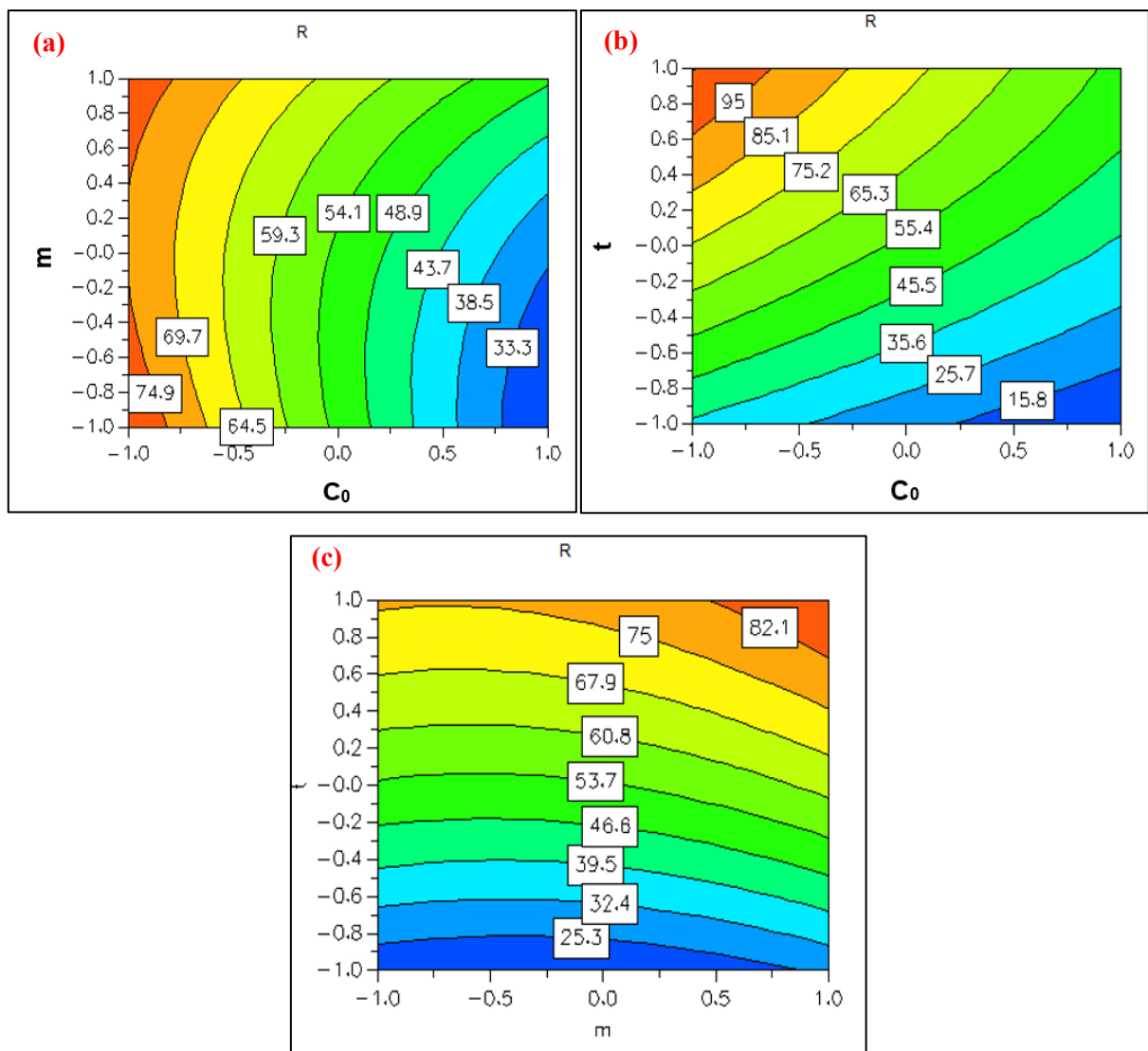


Figure III.8 : Contours de la photodégradation de MO par ZnO/Starch

III.4 Étude cinétique

L'étude cinétique a été réalisée en fixant la masse du catalyseur de ZnO/Starch et la concentration initiale du MO au centre du domaine expérimental étudié ($m=0,1\text{ g}$ et $C_0=15\text{ mg/l}$).

III.4.1 Évolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de méthyl orange en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence du catalyseur ZnO/Starch est représentée par la figure III.9. On remarque que l'intensité du pic à 464 nm caractérisant le colorant méthyl orange diminue avec le temps d'irradiation.

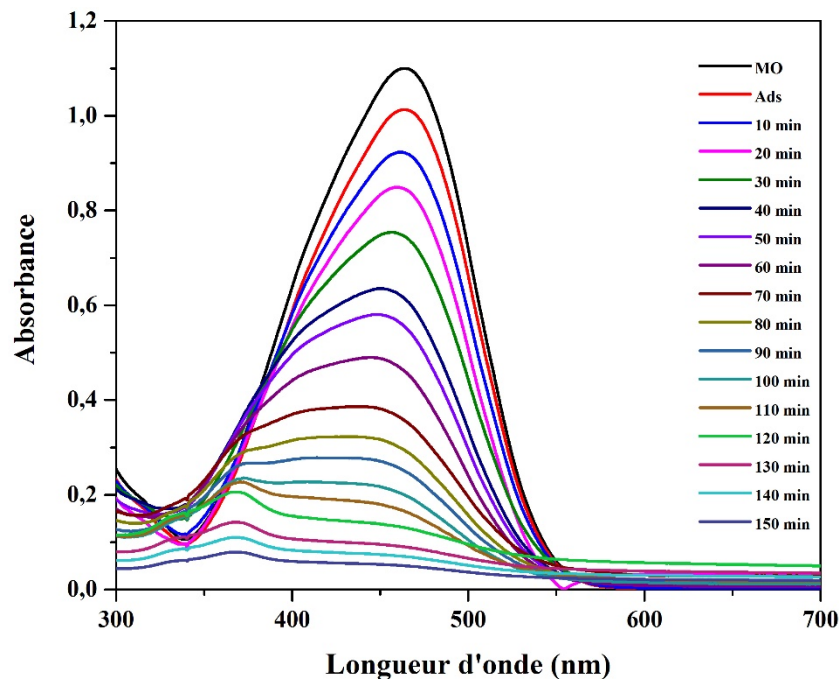


Figure III.9 : Evolution du spectre d'absorption UV –Visible de MO en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO/Starch ($\text{pH} = 6.5$, $m = 0.1\text{ g}$, $C_0 = 15\text{ mg/L}$)

La figure III.10 montre les résultats de la photolyse et de la photocatalyse. Elle montre que la décoloration par photolyse sous rayonnement UV est faible, avec seulement 22% d'élimination après 150 minutes d'irradiation. Cependant, en présence du nanocomposite ZnO/Starch, le méthyl orange a été presque entièrement éliminé et le rendement de photodégradation est d'environ de 95%.

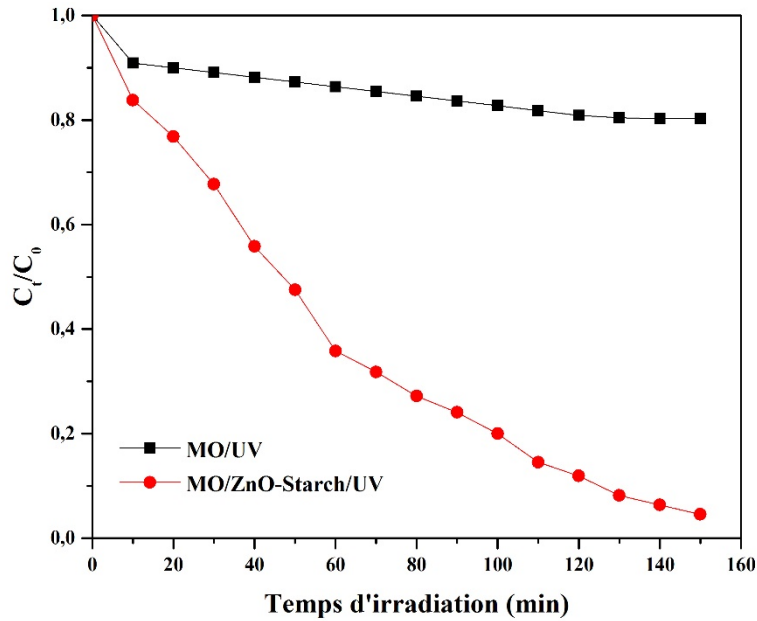


Figure III.10 : Dégradation de méthyl orange en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence du ZnO/Starch pH = 6.5, m = 0.1 g, C₀ = 15 mg/L).

III.4.2 Lois cinétiques du premier et du second ordre

La cinétique de dégradation du colorant méthyl orange en présence de ZnO/Starch a été analysée en utilisant les lois cinétiques du premier et du second ordre. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se traduit par la valeur du coefficient de détermination R². La valeur de R² la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique de photodégradation de méthyl orange par le nanocomposite ZnO/Starch.

III.4.2.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle assume que la vitesse est proportionnelle à la concentration résiduelle du polluant dans la solution. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$V = -\frac{d[C]}{dt} = k_1 \times [C]^1 \quad (\text{III. 3})$$

Où V est la vitesse de dégradation catalytique (mg L⁻¹min⁻¹), k₁ est la constante apparente de dégradation (min⁻¹), (c)est la concentration de méthyl orange (mg L⁻¹) et t est le temps d'irradiation (min).

Après intégration de l'équation (III.3) et application des conditions aux limites, on obtient la forme linéaire suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 \times t \quad (\text{III. 4})$$

III.4.2.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. La vitesse de la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$V = -\frac{d[C]}{dt} = k_2 \times [C]^2 \quad (\text{III. 5})$$

Où V est la vitesse de dégradation catalytique ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_2 est la constante apparente de dégradation ($\text{L mg}^{-1}\text{mn}^{-1}$), (c) c 'est la concentration du méthyl orange (mg.L^{-1}) et t est le temps d'i (min).

La forme linéaire de l'équation III.5 est donnée par :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \times t \quad (\text{III. 6})$$

La représentation graphique des formes linéaires des modèles cinétiques du premier et du second ordre est donné respectivement par les figures III.11 (a) et III.11 (b).

Le tableau III.4 regroupe les coefficients de détermination et les constantes cinétiques de photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch. D'après ce tableau, on remarque que le coefficient de détermination R^2 donné par le modèle du premier ordre (0.97) est plus élevé que celui du second ordre (0.693). On peut déduire que la cinétique de photodégradation du méthyl orange peut être exprimée par la loi cinétique du premier ordre. Ce résultat est en accord avec des travaux effectués sur la photodégradation du méthyl orange par différents catalyseurs [Lahmar et al., 2020 ; Shan et al., 2020 ; Adeel et al., 2021].

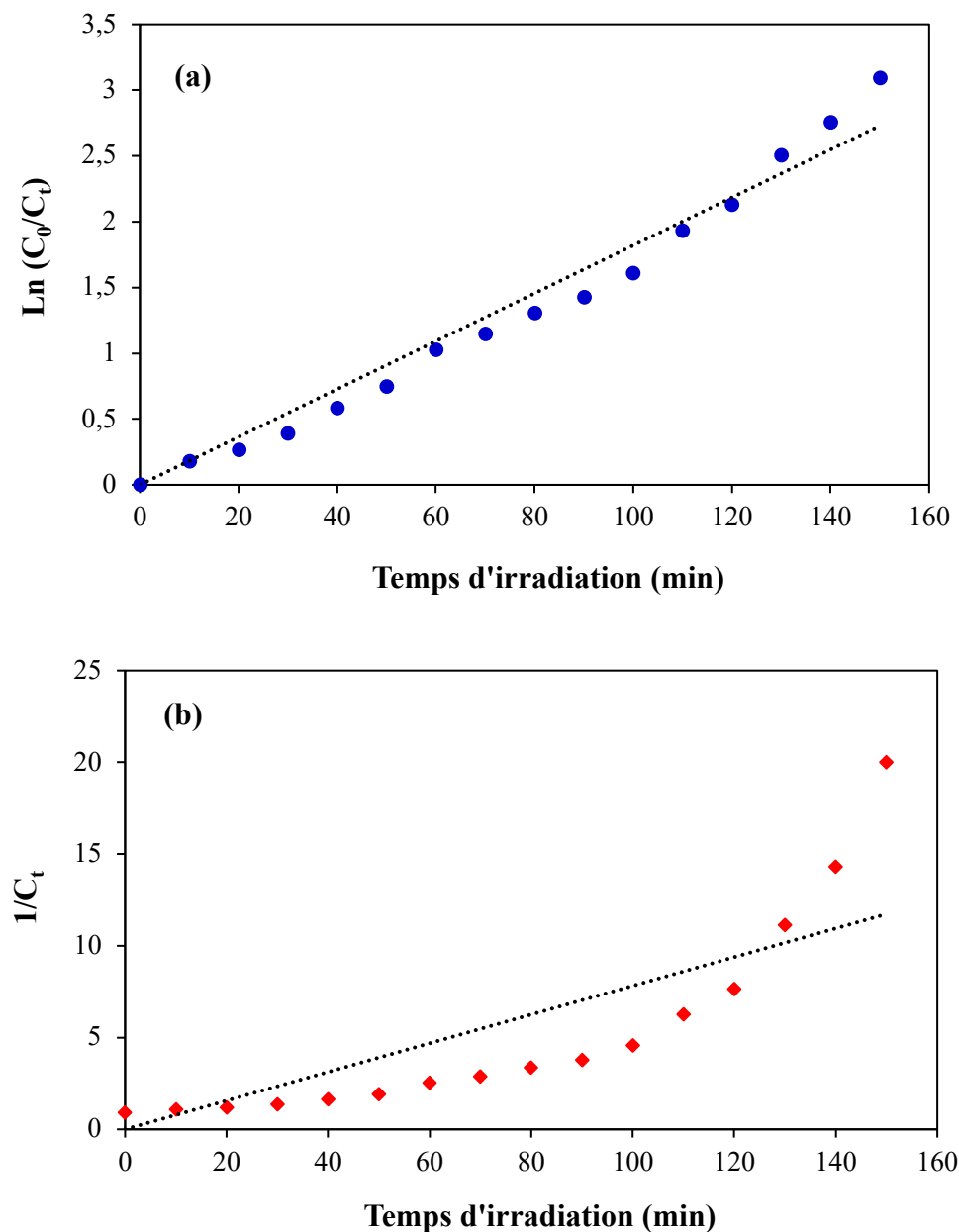


Figure III.11 : Tracés des formes linéaires des modèles cinétiques :

(a) pseudo premier ordre, (b) pseudo second ordre

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques pour la dégradation de MO par ZnO/Starch

<i>Cinétique du</i>			
<i>pseudo premier ordre</i>		<i>pseudo second ordre</i>	
k_1 (mn^{-1})	R^2	k_2 (g/mg.mn)	R^2
0.018	0.97	0.078	0.693

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons élaboré un matériau nanocomposite ZnO/Starch pour la dégradation photocatalytique du colorant méthyl orange (MO) sous rayonnement ultra-violet. Le nanocomposite a été synthétisé en utilisant la méthode micro-ondes. La morphologie, les propriétés structurales et optiques du ZnO/Starch ont été caractérisées par différentes techniques telles que l'IR, l'UV-Visible, le MEB et la BET. La méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice de Box – Behnken a été utilisée pour optimiser, modéliser et prédire le rendement de photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch.

Les résultats ont montré que le temps d'irradiation est le facteur le plus influent sur la photodégradation de MO, il est suivi de la concentration initiale du colorant et de la masse de photocatalyseur. L'influence des interactions par leur effet croissant sur le processus est le suivant : concentration initiale en méthyl orange-concentration initiale en méthyl orange, masse de catalyseur-temps d'irradiation, masse de catalyseur-masse de catalyseur, temps d'irradiation-temps d'irradiation, concentration initiale en méthyl orange-masse de catalyseur et concentration initiale en méthyl orange-temps d'irradiation.

Le modèle polynomial du second ordre basé sur les variables codées des facteurs (x_1 pour la concentration initiale en colorant, x_2 pour la masse de catalyseur et x_3 pour le temps d'irradiation) modélise convenablement le phénomène étudié, il s'écrit :

$$R = 53.273 - 20.198 x_1 + 4.986 x_2 + 29.547 x_3 + 1.174 x_1^2 + 4.663 x_2^2 - 4.875 x_3^2 + 5.861 x_1 x_2 - 6.045 x_1 x_3 + 1.633 x_2 x_3, \text{ avec un coefficient de détermination égal à } 0.982.$$

La photolyse directe du méthyl orange s'est révélée faible, l'association du ZnO/Starch au rayonnement UV a donné une dégradation plus importante.

Le modèle cinétique pseudo-premier est le plus adapté pour décrire la dégradation du méthyl orange par le nanocomposite ZnO/starch.

L'étude effectuée nous a permis de conclure que la photocatalyse hétérogène s'avère être efficace comme technique pour éliminer les contaminants dans les eaux usées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbasi, Z., Farrokhnia, A., Garcia-Lopez, E. I., Zargar Shoushtari, M., & Aghaie, E. (2020). Synthesis of ZnO–Ag₂CO₃–Fe₃O₄@ rGO core–shell structure : magnetically separable photocatalyst for degradation of MB using the Box–Behnken design. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 31(22), 19554-19568.
- Adeel, M., Saeed, M., Khan, I., Muneer, M., & Akram, N. (2021). Synthesis and characterization of Co–ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange. *ACS omega*, 6(2), 1426-1435.
- Ahmad, H. H., & Alahmad, W. (2021). Modeling the removal of methylene blue dye using a graphene oxide/TiO₂/SiO₂ nanocomposite under sunlight irradiation by intelligent system. *Open Chemistry*, 19(1), 157-173.
- Alyamani, A. A., Albukhaty, S., Aloufi, S., AlMalki, F. A., Al-Karagoly, H., & Sulaiman, G. M. (2021). Green fabrication of zinc oxide nanoparticles using phlomis leaf extract: characterization and in vitro evaluation of cytotoxicity and antibacterial properties. *Molecules*, 26(20), 6140.
- Ameta, S. C., & Ameta, R. (Eds.). (2018). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology*. Academic press.
- Bhowmik, M., Deb, K., Debnath, A., & Saha, B. (2018). Mixed phase Fe₂O₃/Mn₃O₄ magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of methyl orange dye: Neural network modeling and response surface methodology optimization. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(3), e4186.
- Chauhan, D. S., Gopal, C. S. A., Kumar, D., Mahato, N., Quraishi, M. A., & Cho, M. H. (2018). Microwave induced facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles as efficient antibacterial agents. *Materials Discovery*, 11, 19-25.
- Chauhan, I., Aggrawal, S., & Mohanty, P. (2015). ZnO nanowire-immobilized paper matrices for visible light-induced antibacterial activity against *Escherichia coli*. *Environmental Science : Nano*, 2(3), 273-279.
- Chen, C. Y., Chang, H. W., Shih, S. J., Tsay, C. Y., Chang, C. J., & Lin, C. K. (2013). High supercapacitive stability of spray pyrolyzed ZnO-added manganese oxide coatings. *Ceramics International*, 39(2), 1885-1892.
- Ching, C. G., Lee, S. C., Ooi, P. K., Ng, S. S., Hassan, Z., Hassan, H. A., & Abdullah, M. J. (2013). Optical and structural properties of porous zinc oxide fabricated via electrochemical etching method. *Materials Science and Engineering : B*, 178(15), 956-959.
- Devaraji, P., Mapa, M., Abdul Hakkeem, H. M., Sudhakar, V., Krishnamoorthy, K., & Gopinath, C. S. (2017). ZnO–ZnS heterojunctions: a potential candidate for optoelectronics applications and mineralization of endocrine disruptors in direct sunlight. *ACS omega*, 2(10), 6768-6781.
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3), 103-110.
- Eljiedi, A. A. A., & Kamari, A. (2017, May). Removal of methyl orange and methylene blue dyes from aqueous solution using lala clam (*Orbicularia orbiculata*) shell. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1847, No. 1, p. 040003). AIP Publishing LLC.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.

Girard, R. T., Tjernberg, O., Chiaia, G., Söderholm, S., Karlsson, U. O., Wigren, C., ... & Lindau, I. (1997). Electronic structure of ZnO (0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 373(2-3), 409-417.

Guettai, N., & Amar, H. A. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*, 185(1-3), 427-437.

Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques (Doctoral dissertation, Marne-la-Vallée).

Hafdallah, A. (2007). Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique.

Hammett, L. P., & Deyrup, A. J. (1932). A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water¹. *Journal of the American Chemical Society*, 54(7), 2721-2739.

Hanafi, M. F., & Sapawe, N. (2020). A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, 31, A141-A150.

Hasanpour, M., Motahari, S., Jing, D., & Hatami, M. (2021). Statistical analysis and optimization of photodegradation efficiency of methyl orange from aqueous solution using cellulose/zinc oxide hybrid aerogel by response surface methodology (RSM). *Arabian Journal of Chemistry*, 14(11), 103401.

Hassan Basri, H., Talib, R. A., Sukor, R., Othman, S. H., & Ariffin, H. (2020). Effect of synthesis temperature on the size of ZnO nanoparticles derived from pineapple peel extract and antibacterial activity of ZnO–starch nanocomposite films. *Nanomaterials*, 10(6), 1061.

Hassanein, T. F., Mohammed, A. S., Mohamed, W., Sobh, R. A., & Zahran, M. K. (2021). Optimized synthesis of biopolymer-based zinc oxide Nanoparticles and evaluation of their antibacterial activity. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(7), 3767-3790.

Hassanein, T. F., Mohammed, A. S., Mohamed, W., Sobh, R. A., & Zahran, M. K. (2021). Optimized synthesis of biopolymer-based zinc oxide Nanoparticles and evaluation of their antibacterial activity. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(7), 3767-3790.

Herrmann, J. M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied catalysis B: environmental*, 99(3-4), 461-468.

Hosseini, S., Khan, M. A., Malekbala, M. R., Cheah, W., & Choong, T. S. (2011). Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1124-1131.

INRS (2014, 11 août). Dossier Nanomatériaux, nanoparticules.

Jacobsson, T. J. (2010). Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles. An experimental investigation of some of their size dependent quantum effects, Uppsala University Sweden. online thesis.

Jadoun, S., Fuentes, J. P., Urbano, B. F., & Yáñez, J. (2022). Ultrasound-assisted green synthesis of poly (o-phenylenediamine)/zinc oxide nanohybrids for enhanced adsorption of Cu (II) from water: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.

Jalil, A. A., Triwahyono, S., Adam, S. H., Rahim, N. D., Aziz, M. A. A., Hairom, N. H. H., ... & Mohamadiah, M. K. A. (2010). Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 755-762.

Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Messaadia, L., Boudjerda, A., & Trari, M. (2020). Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system La₂NiO₄/ZnO under solar light. *Chemical Physics Letters*, 742, 137132.

Lanje, A. S., Sharma, S. J., Ningthoujam, R. S., Ahn, J. S., & Pode, R. B. (2013). Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 331-335.

Li, Y., Wang, L., Liang, J., Gao, F., Yin, K., & Dai, P. (2017). Hierarchical heterostructure of ZnO@ TiO₂ hollow spheres for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 1-6.

Liu, S. H., Tang, W. T., & Chou, P. H. (2020). Microwave-assisted synthesis of triple 2D g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO composites for ibuprofen photodegradation: Kinetics, mechanism and toxicity evaluation of degradation products. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124098.

Malika, M., & Sonawane, S. S. (2021). Statistical modelling for the Ultrasonic photodegradation of Rhodamine B dye using aqueous based Bi-metal doped TiO₂ supported montmorillonite hybrid nanofluid via RSM. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 44, 100980.

Mekaooussi, N. (2014). COMPORTEMENT DES ELEMENTS CHIMIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE DE HAMMAM DEBAGH (EST ALGERIEN (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).

Mekhalif, F. (2009). Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement.

Merabet, S., Bouzaza, A., Bouhelassa, M., & Wolbert, D. (2009). Modélisation et optimisation de la photodégradation du 4-méthylphénol dans un réacteur à recirculation en présence d'UV/ZnO. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4), 565-573.

Metahri, M. S. (2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi Ouzou (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

Minami, T., Sato, H., Nanto, H., & Takata, S. (1986). Highly conductive and transparent silicon doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japanese journal of applied physics*, 25(9A), L776.

Nosaka, Y., & Nosaka, A. Y. (2017). Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical reviews*, 117(17), 11302-11336.

Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178.

Ozawa, K. I., Sawada, K., Shirotori, Y., Edamoto, K., & Nakatake, M. (2003). Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO (101̄ 0). *Physical Review B*, 68(12), 125417.

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., & Reshchikov, M. (2005). S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc. *Journal of applied physics*, 98, 11.

- Panda, S. K., Aggarwal, I., Kumar, H., Prasad, L., Kumar, A., Sharma, A., ... & Mishra, V. (2021). Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2487-2525.
- Rana, A., Sudhaik, A., Raizada, P., Khan, A. A. P., Van Le, Q., Singh, A., ... & Singh, P. (2021). An overview on cellulose-supported semiconductor photocatalysts for water purification. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(2), 1-38.
- Ravichandran, K., Ravikumar, P., & Sakthivel, B. (2013). Fabrication of protective over layer for enhanced thermal stability of zinc oxide based TCO films. *Applied surface science*, 287, 323-328.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2-19.
- Sanchez, C., Soler-Illia, G. D. A., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C. R., & Cabuil, V. (2001). Designed hybrid organic– inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3061-3083.
- Sejie, F. P., & Nadiye-Tabbiruka, M. S. (2016). Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (kaolinite). *Physical Chemistry*, 6(2), 39-48.
- Shan, R., Lu, L., Gu, J., Zhang, Y., Yuan, H., Chen, Y., & Luo, B. (2020). Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag/TiO₂/biochar composite catalysts in aqueous solutions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 114, 105088.
- Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., ... & Fan, K. (2012). Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes. *Desalination*, 293, 21-29.
- Staroszczyk, H., & Janas, P. (2010). Microwave-assisted synthesis of zinc derivatives of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 962-969.
- Taghezout, F. (2015). Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. *Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie*, 170.
- Tanji, K., Zouheir, M., Naciri, Y., Ahmoum, H., Hsini, A., Mertah, O., ... & Kherbeche, A. (2022). Visible light photodegradation of blue basic 41 using cobalt doped ZnO: Box–Behnken optimization and DFT calculation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 1-16.
- Tayeb, A. M., Tony, M. A., & Ismaeel, E. K. (2019). Engineered nanostructured ZnO for water remediation: operational parameters effect, Box–Behnken design optimization and kinetic determinations. *Applied Water Science*, 9(3), 1-11.
- Tului, M., Bellucci, A., Albolino, A., & Migliozi, G. (2010). Zinc oxide targets for magnetron sputtering PVD prepared by plasma spray. *Surface and Coatings Technology*, 205(4), 1070-1073.
- Tului, M., Bellucci, A., Albolino, A., & Migliozi, G. (2010). Zinc oxide targets for magnetron sputtering PVD prepared by plasma spray. *Surface and Coatings Technology*, 205(4), 1070-1073.
- Vasileva, P. (2016). Synthesis and characterization of ZnO nanocrystals in starch matrix. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations.*, 2(4), 26-29.
- Wang, Z., Li, H., Tang, F., Ma, J., & Zhou, X. (2018). A facile approach for the preparation of nano-size zinc oxide in water/glycerol with extremely concentrated zinc sources. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1-9.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ye, J. D., Gu, S. L., Qin, F., Zhu, S. M., Liu, S. M., Zhou, X., ... & Ye, Y. D. (2005). MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen. *Applied Physics A*, 81(4), 809-812.

Zak, A. K., Majid, W. A., Mahmoudian, M. R., Darroudi, M., & Yousefi, R. (2013). Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. *Advanced Powder Technology*, 24(3), 618-624.

Zamiri, R., Zakaria, A., Ahangar, H. A., Darroudi, M., Zak, A. K., & Drummen, G. P. (2012). Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation. *Journal of alloys and compounds*, 516, 41-48.

Znad, H., Abbas, K., Hena, S., & Awual, M. R. (2018). Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 218-227.

Résumé

Dans cette étude, le nanocomposite ZnO/Starch synthétisée par la méthode micro-ondes a été utilisée pour la photodégradation du méthyl orange (MO) sous rayonnement UV. Ce matériau a été caractérisé par différentes techniques telles que l'IR, l'UV-Visible, le MEB et la BET. La méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan de Box – Behnken a été utilisée pour optimiser le rendement de photodégradation du méthyl orange par ZnO/Starch. Les résultats obtenus ont montré que le temps d'irradiation est le facteur le plus influent, il est suivi de la concentration initiale en MO et de la masse de ZnO/Starch. L'effet du temps d'irradiation (59.09) sur le rendement de photogradation de méthyl orange est environ 1.46 fois que celui de la concentration initiale en méthyl orange (-40.39) et environ 5.93 que celui de la masse de catalyseur (9.97). L'interaction concentration initiale en méthyl orange - temps d'irradiation présente l'effet le plus significatif par rapport aux autres interactions. Les modèles cinétiques ont été appliqués et les données ont été bien décrites par le modèle cinétique du premier ordre.

Mots clés : Nanocomposite ZnO/Starch, méthyl orange (MO), photodégradation, optimisation, Box-Behenken, cinétique.

Abstract

In this study, ZnO/Starch nanocomposite synthesized by the microwave method was used for the photodegradation of methyl orange (MO) under UV irradiation. The prepared material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy and BET analysis. The Box - Behnken design based on response surface methodology was used to optimize the photodegradation efficiency of methyl orange by ZnO/Starch. The obtained results showed that the irradiation time is the most influencing factor, it is followed by the initial MO concentration and the mass of ZnO/Starch. The effect of irradiation time (59.09) on the photodegradation efficiency of methyl orange is about 1.46 times that of the initial methyl orange concentration (-40.39) and about 5.93 times that of the catalyst mass (9.97). The initial methyl orange concentration - irradiation time interaction shows the most significant effect compared to the other interactions. The kinetic models were applied and the data were described by first-order kinetic model.

Keywords : ZnO/Starch nanocomposite, methyl orange (MO), photodegradation, optimization, Box-Behenken, kinetics.