

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

Effet des conditions de synthèse sur les propriétés
structurales, optiques et photocatalytiques de ZnO :
Evaluation par les plans d'expériences

Présenté par :

M^{me} : BELHOUS Lamia

Mr : SELLAH Gana

Devant le jury :

Présidente : M^{me} IBOUKHOULEF Hamida

MCA à l'UMMTO

Examinatrices : M^{me} HATEM Rokia

MAA à l'UMMTO

Examinatrices : M^{me} AZIRI Sabrina

MCB à l'UMMTO

Promotrice : M^{me} BOZETINE Hakima

MCA à l'UMMTO

Co-promotrice : M^{me} BERKANE Nabila

MCB à l'Université de Bouira

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Au terme de ce travail, nous exprimons nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à sa réalisation.

Tout d'abord, nous remercions le Dieu tout-puissant pour nous avoir accordé le courage, la volonté et la santé nécessaires pour mener à bien ce projet.

Nous sommes extrêmement reconnaissants envers Madame BEKDA Hamida MCA à l'UMMTO d'avoir accepté de présider notre jury de soutenance, à Madame AZIRI Sabrina MCB à l'UMMTO ainsi qu'à Madame HATEM Rokia MAA à l'UMMTO pour avoir jugé notre travail avec bienveillance.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur CHAOUCHI.H et son équipe au Laboratoire génie chimique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou Hassenaoua, pour leurs confiance accordée.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promotrice, Madame BOZETINE Hakima MCA à l'UMMTO, pour avoir dirigé ce travail et pour ses conseils précieux.

De plus, nous souhaitons exprimer notre gratitude à notre Copromotrice, Madame Nabila Berkane, pour sa contribution à notre projet.

Enfin, nous souhaitons remercier chaleureusement tous les enseignants du département de Chimie de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, ainsi que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de notre mémoire de fin de cycle.

Nous sommes profondément reconnaissants envers tous ceux qui ont été impliqués dans ce projet et qui ont joué un rôle essentiel dans notre réussite

Dédicace

A l'âme qui a été pour mon corps mieux qu'un cœur Yemma celle qui a toujours cru en moi et qui a été ma source inépuisable d'inspiration. Tes sacrifices, ta force et ton amour inconditionnel m'ont guidé tout au long de cette aventure.

À mon père, merci pour ton amour, ta sagesse et ton soutien qui ont façonné la femme que je suis aujourd'hui

À mon frère Nadir, Mon ange gradient et mon fidèle compagnon dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse

À mes sœurs : Sabrina, Nabila, Souad et à celles qui partagent la vie de mes frères Lyna, Malika et Celia pour leur amours, leur soutiens, et leur encouragements.

A ma meilleure amie Nassima, merci, ma fidèle et précieuse confidente.

Je tiens également à dédier une mention spéciale à mon binôme SELLAH Gana. À toi, qui as été mon partenaire tout au long de mon parcours académique, je suis infiniment reconnaissante pour notre collaboration exceptionnelle.

À mes chers amis d'études, Lysa, Ryma, Naima B, Kenza et Fatima ... merci de m'avoir soutenue à travers cette aventure. Votre amitié a rendu cette expérience inoubliable

Avec tout mon amour et ma reconnaissance

Lamia

Dédicace

A ma mère,

Elle m'a donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux lui offrir ne pourrait exprimer l'amour

Et la reconnaissance que je lui porte.

Je lui offre ce modeste travail pour la remercier pour ses sacrifices

Et pour l'affection dont elle m'a toujours entourée.

A mon père,

L'épaule solide, l'oeil attentive compréhensive.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te

Préserve et te procure santé et longue vie.

A mes très chers frères : qui sont loin des yeux mais près du cœur

Hocine, Tarik

A mes sœurs :

Thinhenane, Taous

*Je tiens également à dédier une mention spéciale à ma binôme
BELHOUS Lamia. À toi, qui as été ma partenaire tout au long de
mon parcours académique, je te suis infiniment reconnaissant pour
notre collaboration.*

*À mes chers amis, Ahmed, Aghiles, Ali, Abdenour, Kader, Said,
Mazis, Mami, Marieme et ma cher kenza (Titam) Votre amitié a
rendu cette expérience inoubliable*

Gana.

Abréviations et symboles

Abréviations et symboles

ZnO: Oxyde de Zinc.

POA: Procédé d'oxydation avancé.

U.V: Ultra-Violets.

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB: La microscopie électronique à balayage.

SEM: Scannig Electron Microscopy.

Eg: Energie de gap.

TCO: Total cost of ownership.

BM: Bleu de Methylene.

S/B Ration:Signal-bruit ratio.

ANOVA: Analyses of variance.

P: Puissance.

Ech: Echantillant.

DRX : La diffraction au rayon X.

R% : Pourcentage.

K : Constante de vitesse.

V : Vitesse de dégradation.

C₀ : Concentration d'équilibre des catalyseurs après adsorption.

K_{app} : Constante de vitesse apparente.

R²: Coefficient de corrélation.

A₀ : L'absorbance initial

A: L'absorbance après irradiation

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Molécule de colorant bleu de méthylène.....	9
Figure I.2: Organigramme du plan Taguchi.....	17
Figure II.1 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène (BM).....	23
Figure II.2: Schéma du protocole expérimental de la photodégradation.....	25
Figure III.1 : Micrographie de la poudre de ZnO.....	28
Figure III.2 : Image MEB des différents échantillons.....	29
Figure III.3 : Spectres infrarouge des différents échantillons de ZnO pur.....	30
Figure III.4: Spectres d'absorption UV-visible des poudres de ZnO.....	31
Figure III.5: Spectres de réflectance des différents échantillons de ZnO.....	32
Figure III.6: Le tracé de $F(R)$ en fonction de $h\nu$ des différents échantillons de ZnO.....	33
Figure III.7: Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du BM en fonction du temps en absence du photocatalyseur.....	34
Figure III.8: Décoloration du BM en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV en présence de ZnO pur.....	35
Figure III.9: Evolution des spectres d'adsorption UV-Visible de BM en fonction du temps en présence de différents échantillons.....	36
Figure III.10: Dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV ($\lambda = 365$ nm), en absence et en présence des différents photocatalyseurs.....	37
Figure III.11 : Rendement de dégradation pour les différents échantillons.....	38
Figure III.12 : Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation de BM seul et en présence des échantillons de ZnO.....	38

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I.2 : Classification chimique et tinctorial des colorants.....	7
Tableau I.3: Différents procédés d'oxydation.....	11
Tableau I.4: Quelques propriétés optiques de ZnO.....	15
Tableau II.1: Paramètres et leurs niveaux dans la conception expérimentale de la synthèse de ZnO.....	21
Tableau II.2: Matrice d'expériences et plan d'expérimentation.....	21
Tableau. III.1: Valeurs d'énergie de gap des différents échantillons de ZnO.....	32
Tableau III.2: Constantes de vitesse de dégradation de BM en présence des différents photocatalyseurs.....	39

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 :Etude bibliographique	
I.1 La Pollution.....	4
I.1.1 Définition	4
I.1.2 Pollution de l'eau.....	4
I.1.3 Classification de la pollution	5
I.1.3.a La pollution biologique.....	5
I.1.3.b La pollution physique.....	5
I.1.3.c La pollution chimique.....	5
I.1.4 Généralités sur les colorants	5
I.1.4.a Classification des colorants.....	6
I.1.4.b Application des colorants	8
I.1.4.c Toxicité des colorants et leur impact environnemental et la santé humaine.....	8
I.1.4.d Exemple de colorant (Bleu de méthylène)	8
I.1.5 Procédés de traitement des eaux contaminées par des colorants.....	10
I.1.5.a Traitement physique.....	10
I.1.5.b Traitement biologique.....	10
I.1.5.c Traitement chimique.....	10
I.2 La photocatalyse hétérogène.....	11
I.2.1 Définition.....	11
I.2.2 Principe de la photocatalyse.....	12
I.2.3 Les avantages de la photocatalyse hétérogène.....	12
I.2.4 Choix du semi- conducteur en photocatalyse hétérogène.....	12
I.3 L'oxyde de Zinc (ZnO)	12
I.3.1 Propriétés de ZnO.....	13

I.3.1.a Propriétés structurales.....	14
I.3.1.b Propriétés électriques.....	14
I.3.1.c Propriétés optiques.....	15
I.3.1.d Propriétés chimiques et catalytiques.....	15
I.3.2 Applications de ZnO.....	16
I.3.3 Méthodes de synthèses	16
I.4 Plan de TAGUCHI L9.....	16

CHAPITRE2: Partie expérimentale

II.1 Méthode de synthèse.....	20
II.1.1 Les produits utilisés.....	20
II.1.2 Mode opératoire.....	20
II.1.3 Conception de la méthode de Taguchi.....	21
II.2 Caractérisation des échantillons.....	22
II.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	22
II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM).....	22
II.2.3 La spectrophotométrie UV-Visible.....	22
II.3 Application à la photocatalyse.....	23
II.3.1 Solutions du colorant.....	23
II.3.2 Détermination de La longueur d'onde d'absorption du colorant....	23
II.3.3 Tests photocatalytiques.....	24
II.3.4 Calcul de taux de dégradation	25
II.3.5 Cinétique de dégradation	25

CHAPITRE 3: Résultats et discussion

III.1 Synthèse et caractérisation des échantillons.....	28
III.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)...	28
III.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	30
III.1.3 Caractérisation optique.....	31
III.2 Résultats de la photodégradation.....	34
III.2.1 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.....	34

III.2.2 Cinétique de dégradation.....	38
Conclusion générale.....	41
Références bibliographiques.....	43

A cause du réchauffement climatique incontrôlé, de l'industrialisation rapide et de l'augmentation de la population humaine, la disponibilité d'eau potable est devenue un problème majeur.

L'une des principales sources de la pollution des eaux est l'industrie textile, qui requiert des quantités importantes de colorants organiques. Environ 10 à 25 % des colorants textiles sont perdus au cours du processus de teinture et 2 à 20 % sont directement rejetés sous forme d'effluents aqueux dans l'environnement. Sans traitement approprié, ces colorants peuvent rester dans l'environnement pendant une longue période. Par exemple, la demi-vie du bleu 19 réactif hydrolysé est d'environ 46 ans à un pH de 7 et à 25°C [1].

Il est donc essentiel d'étudier les techniques permettant d'éliminer ces colorants nocifs des eaux usées. De nombreuses techniques, telles que l'adsorption, l'oxydation biologique, l'oxydation électrochimique et la floculation-précipitation, sont en cours de développement afin de remédier à ce problème. Cependant, ces méthodes ne font que transférer les colorants de la phase liquide à la phase solide, nécessitant un traitement ultérieur et causant une pollution secondaire [2].

Les processus d'oxydation avancée comme la photocatalyse semble être une méthode efficace pour décomposer les polluants organiques indésirables (produits toxiques, colorants, médicaments, pesticides, etc.). La photocatalyse hétérogène utilise la lumière et un photocatalyseur pour générer les radicaux hydroxyles d'un pouvoir oxydant élevé permettant ainsi la minéralisation totale des polluants organiques [3].

Les semi-conducteurs jouent un rôle essentiel dans ce processus. Parmi ces semi-conducteurs, l'oxyde de Zinc (ZnO) qui se distingue par ses caractéristiques remarquables. Il possède une large bande interdite (3,37 eV), une énergie d'excitation élevée (60 MeV). De plus, le ZnO est très abondant dans la nature, facile à synthétiser et possède une activité catalytique importante.

Plusieurs méthodes de synthèse, telles que sol-gel, hydrothermale, solvothermal, et la méthode micro-onde ont été utilisées pour la synthèse des nanoparticules (NPs) de ZnO. Nous avons opté pour la méthode micro-onde vu sa simplicité et le temps de réaction réduit. Dans la synthèse par micro-onde, il existe un grand nombre de paramètres expérimentaux, tels que les types de précurseurs et leurs concentration, le type de base et sa concentration, le temps, la puissance des micro-ondes et la température de calcination, etc. qui influencent directement

sur la taille, la morphologie, la cristallinité, la bande interdite et la surface spécifiques des NP de ZnO. Ces derniers affectent de manière significative son activité photocatalytique [4,5].

L'optimisation par le biais d'un plan d'expérience est un moyen efficace de minimiser le nombre de cycles expérimentaux et le coût de production. Plusieurs approches de plan d'expérience ont été appliquées pour améliorer l'efficacité des procédures de synthèse, telles que Box-Behnken, Taguchi, D-optimal, Central Composite Design etc... [6,7]. Plusieurs groupes de recherche ont indiqué que le plan de Taguchi est une méthode robuste pour la synthèse des NPs [8-10]. Il permet de réduire le nombre d'expériences et de déterminer les conditions optimales pour les facteurs influent. C'est pourquoi, dans ce travail, le réseau orthogonal Taguchi L_9 a été utilisé lors de la conception du schéma expérimental.

Le manuscrit comporte trois chapitres : Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur la pollution des eaux, plus précisément sur les colorants et les méthodes de leur élimination, la définition de la photocatlyse hétérogène et son principe. Ensuite, nous avons présenté les différentes propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO), les méthodes de son élaboration et quelques applications de ce matériau et nous avons présenter un petit aperçu des plans d'expériences.

Ensuite, dans le deuxième chapitre, nous préciserons les méthodes expérimentales employées au cours de cette étude, les réactifs, le matériel et les techniques de caractérisation.

En outre, dans le troisième chapitre, nous exposerons une synthèse des résultats obtenus et leur discussion. Enfin nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui revient sur l'essentiel des résultats obtenus.

Dans ce chapitre nous commençons par une étude sur la pollution des eaux due aux colorants, ainsi que les méthodes d'élimination de ces derniers. Nous avons donné également la définition de la photocatalyse hétérogène et son principe. Ensuite nous avons présenté les différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), notamment ses propriétés cristallines, électriques et optiques. Les méthodes d'élaboration de ce matériau ainsi que quelques-unes de ses applications sont également exposées. A la fin de ce chapitre, un bref aperçu sur les plans d'expérience de TAGUCHI est présenté.

I.1 La Pollution

I.1.1 Définition

La pollution est un phénomène complexe qui désigne la présence ou l'introduction de substances nocives ou indésirables dans l'environnement, entraînant des effets néfastes sur les écosystèmes, la santé humaine et la qualité de vie. Ces substances, appelées polluants, peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques, telles que les activités industrielles, les transports, l'agriculture intensive, les déchets et les émissions atmosphériques [11].

La pollution peut prendre différentes formes selon l'environnement affecté, elle peut être de l'air, de l'eau ou du sol. Les polluants atmosphériques, tels que les gaz à effet de serre, les oxydes d'azote et les particules fines, contribuent au changement climatique et à la détérioration de la qualité de l'air. La pollution de l'eau peut être causée par des produits chimiques toxiques, des déchets industriels ou domestiques, ainsi que par des polluants agricoles tels que les engrais et les pesticides. La pollution du sol peut résulter de la contamination par des substances chimiques, des déchets ou des métaux lourds. Enfin, le bruit excessif peut perturber la santé et le bien-être des individus, ainsi que la faune et la flore, il s'agit ainsi de la pollution sonore. [12].

I.1.2 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau fait référence à la contamination ou à la détérioration de la qualité des ressources en eau, qu'il s'agisse des cours d'eau, des lacs, des rivières, des océans ou des nappes souterraines. Elle est généralement causée par les activités humaines, telles que l'industrie, l'agriculture, l'urbanisation, l'extraction minière, ainsi que par les déchets domestiques. Les principales sources de pollution des eaux comprennent les rejets industriels de substances chimiques toxiques, les déversements d'hydrocarbures, les déchets agricoles

contenant des pesticides, des engrais et des nutriments en excès, les eaux usées domestiques non traitées ou mal traitées, ainsi que les déchets solides et les plastiques qui se décomposent dans l'eau [13].

I.1.3 Classification de la pollution

La classification de la pollution dépend de plusieurs critères tels que la nature et l'origine des polluants, elle peut être classé selon le type de polluant en trois catégories : pollution biologique, pollution physique et pollution chimique [14,15].

I.1.3.a La pollution biologique

La pollution biologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées, ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries et les virus.

I.1.3.b La pollution physique

Est généralement due à un phénomène d'érosion qui engendre un entrainement par les vents ou les cours d'eau lors de grandes crues abondantes de particules minérales ou organiques qui peuvent être sous forme de matières en solution ou en suspension.

I.1.3.c La pollution chimique

La pollution chimique se traduit par un déversement des substances chimiques dans le milieu naturel par les différentes activités de production et de fabrication, soit directement ou bien indirectement, généré principalement par le secteur industriel et le secteur agricole.

Les principaux polluants chimiques présents dans l'eau sont : le dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés organiques volatils (COV), les particules en suspension (PM), les métaux (Pb et Hg), dioxines et furannes et les matières colorantes [16].

I.1.4 Généralités sur les colorants

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. Les colorants sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels: le chromophore, l'auxochrome et la matrice [17].

Les chromophores sont des systèmes conjugués à liaisons π ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles entre des niveaux d'énergie spécifiques pour chaque molécule après absorption du rayonnement optique [18].

Les auxochromes sont des groupes fonctionnels qui, lorsqu'ils sont attachés à un chromophore (groupe responsable de la couleur d'une molécule), modifient la couleur de la molécule. Les auxochromes peuvent intensifier ou déplacer le spectre d'absorption des chromophores, ce qui a un impact sur la couleur perçue.

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [19].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N= N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (> C=S)	phényle (C ₆ H ₅)

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement optique dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La conversion de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps par transmission ou diffusion, se produit par l'absorption sélective d'énergie par les groupements chromophores [20].

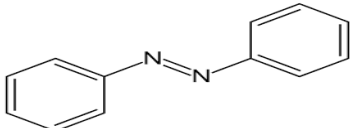
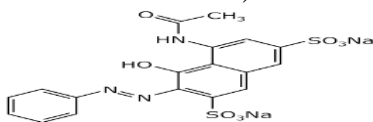
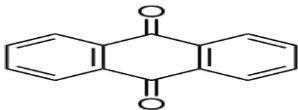
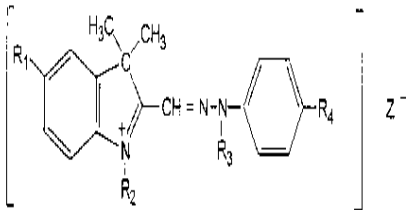
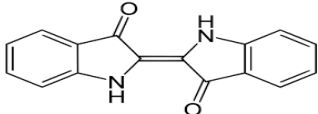
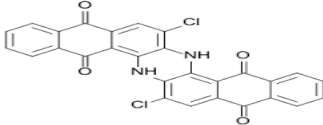
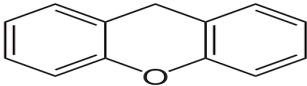
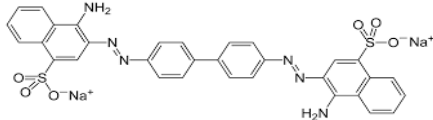
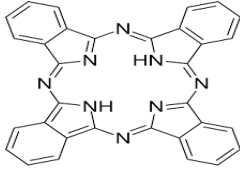
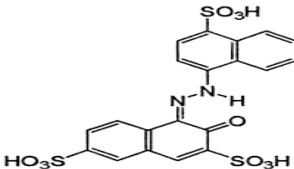
I.1.4.a Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (classification chimique) ou selon le domaine d'application (classification tinctoriale).

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Cette classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes.

Le classement tinctorial des colorants se fait selon la nature des groupements auxochromes. Le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon le type de la liaison colorant/substrat (liaison ionique, liaison hydrogène, liaison Van Der Waals ou liaison covalente [21,22]).

Tableau I.2 : Classification chimique et tinctorial des colorants

Classification chimique	Classification tinctorial
<p>Les colorants azoïques ((-N=N-))</p> 	<p>Les colorants acides ou anioniques (rouge acide 2G)</p> 
<p>Les colorants anthraquinoniques</p> 	<p>Les colorants basiques ou cationiques</p> 
<p>Les colorants indigoïdes</p> 	<p>Les colorants de cuve (Vat Bleu 6)</p> 
<p>Les colorants xanthènes</p> 	<p>Les colorants réactifs (Rouge Congo)</p> 
<p>Les phthalocyanines</p> 	<p>Les colorants directs (acide Red 27)</p> 

I.1.4.b Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines. Ils sont utilisés en textile, en cosmétique, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie et dans des diagnostics médicales [23]. Ils sont aussi utilisés comme marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Dans le domaine médical, ils sont utilisés comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

I.1.4.c Toxicité des colorants et leur impact environnemental et la santé humaine

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes qui vivent dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques et destruction d'une catégorie de poissons et de microorganismes).

Les colorants synthétiques représentent de grands risques pour la santé humaine. Ils entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [24].

Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour protéger l'environnement [25].

I.1.4.d Exemple de colorant (Bleu de méthylène)

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique, aussi appelé: bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, sa formule brute est : $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figure I.1). C'est un colorant azinique (thiazine) appartenant à la famille des colorants basiques ou cationiques. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C) [26].

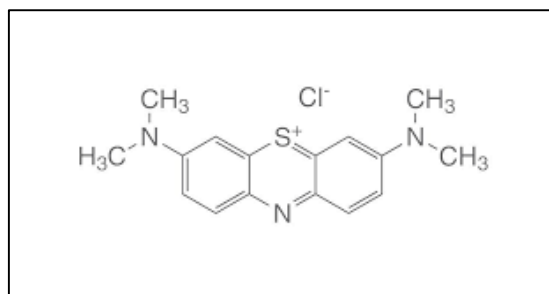


Figure I.1 : Molécule de colorant bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans divers domaines tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Il est utilisé pour colorer certaines structures histologiques, accélérer la réduction de la méthémoglobine et traiter les tumeurs malignes. Le bleu de méthylène est aussi employé comme indicateur pour les titrages chimiques et marqueur médical pour tester la perméabilité des structures et prévenir les crises de convulsions lors de chimiothérapie [27].

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [28]. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est élevée [29]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera des irritations de la peau et des dommages permanents pour les yeux, une respiration rapide ou difficile et une augmentation de la fréquence cardiaque et l'irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [30].

Le bleu de méthylène peut être dégradé par des processus chimiques, biologiques ou photolytiques dans l'environnement. Cependant, sa persistance peut varier en fonction des conditions environnementales, ce qui peut entraîner une présence prolongée dans certains systèmes.

I.1.5 Procédés de traitement des eaux contaminées par des colorants

Dans de nombreux domaines, lorsque des colorants sont utilisés, une quantité assez importante de colorant est perdue et finit par devenir un déchet et rejeté dans l'environnement. Le traitement de l'eau contaminée par des colorants est devenu très important ces dernières années.

En effet, le traitement des eaux contenant des matières colorantes nécessite toujours la conception d'une chaîne de traitement qui élimine de manière fiable les différents contaminants par étapes successives, compte tenu de sa composition très complexe. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans le traitement des rejets contenant des colorants, se divisent en trois types: physiques, biologiques et chimiques [31].

I.1.5.a Traitement physique

Comprend des processus de filtration, de décantation, de tamisage et de clarification qui permettent de séparer les particules solides et les sédiments de l'eau contaminée [32].

I.1.5.b Traitement biologique

Utilise des micro-organismes (bactéries, algues, etc.) pour décomposer et éliminer les polluants organiques présents dans l'eau. Les procédés biologiques comprennent notamment les systèmes de lagunage, les filtres à lit bactérien et les stations d'épuration à boues activées[33].

I.1.5.c Traitement chimique

Implique l'utilisation de réactifs chimiques pour neutraliser, coaguler, précipiter ou éliminer les contaminants de l'eau. Des produits chimiques tels que le chlore, l'ozone et les agents flocculant sont couramment utilisés [34].

➤ Les procédés d'oxydation avancée

Les POAs ont été largement étudiés pour l'épuration des eaux usées et ils sont considérés comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des colorants dans l'eau. Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet en quantité suffisante à température et à pression ambiantes pour oxyder les polluants organiques [35].

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le tableau I.3 présente une classification possible des POAs en distinguant les procédés photochimiques des autres [36].

Tableau I.3: Différents procédés d'oxydation

Photochimiques	Non-Photochimiques
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ à pH élevé (>8.5)
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /US
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (photo-Fenton)	O ₃ /Charbon Actif
UV/semiconducteur (photocatalyse)	O ₃ /Catalyse
H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Procédé Fenton)
O ₂ /TiO ₂ /UV	Electro-Fenton
UV/US (ultrasons)	US/H ₂ O ₂
H ₂ O/UV	Micro-ondes

I.2 La photocatalyse hétérogène

I.2.1 Définition

La catalyse est l'accélération d'une réaction chimique par le biais d'une substance appelée catalyseur, celle-ci se retrouve intacte à l'issue de la réaction. Le catalyseur est utilisé en très petite quantité par rapport aux produits réactifs.

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. L'action du catalyseur consiste à l'abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction appelée énergie d'activation.

La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur qui est généralement un semi-conducteur. Il existe une multitude de photocatalyseurs : selon qu'ils soient solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel, on parlera de photocatalyse homogène et hétérogène respectivement [37].

I.2.2 Principe de la photocatalyse

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à des photons ayant une énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite (également appelée énergie de gap optique), on dit qu'il est photo-excité. Ce processus permet à un électron situé dans la bande de valence du semi-conducteur de se déplacer vers la bande de conduction. Pendant cette transition, des "trous" (lacunes électroniques) notés h^+ et un excès d'électrons notés e^- sont générés dans le matériau semi-conducteur conformément à la réaction suivante [38]:



Les électrons et les trous ainsi créés dans le semi-conducteur possèdent respectivement des propriétés réductrices et oxydantes. Ces caractéristiques leur permettent d'interagir avec les espèces chimiques adsorbées à la surface du photocatalyseur.

- Réactions d'oxydation et de réduction :

➤ Oxydation

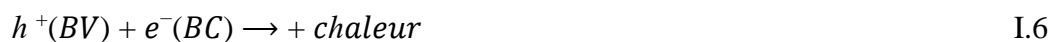


➤ Réduction



Il convient de noter que seules certaines de ces paires d'électrons-trous seront réellement utilisées dans le processus de dégradation des polluants, tandis que d'autres se recombineront entre elles ou seront piégées sans contribuer à la dépollution [39].

- Recombinaison paires électron / trou :



I.2.3 Les avantages de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse présente de nombreux avantages, par rapport aux technologies traditionnelles [40], parmi lesquelles on peut citer :

- Il s'agit d'une technologie destructive et non sélective.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie, elle permet aussi d'utiliser de l'énergie solaire.

I.2.3 Choix du semi-conducteur en photocatalyse hétérogène

Les études en photocatalyse s'intéressent à deux sortes de semi-conducteurs: les oxydes métalliques (TiO₂, ZnO.....) d'un côté et les calogènes (CdS, ZnS...) de l'autre côté. Les oxydes métalliques se distinguent par leur résistance à la corrosion, leur stabilité et leur non toxicité. De plus, ils possèdent une structure électronique à faible bande interdite expliquant ainsi leur large utilisation en photocatalyse. Des applications en photocatalyse s'intéressent aussi aux calogènes car ils présentent une faible bande interdite sauf qu'ils se corrodent facilement. De plus, il y'a un relargage d'ions toxiques tels que le Cd²⁺, ce qui les rend inutilisables à des fins dépolluantes [41].

I.3 L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO), également connu sous le nom de zincite, est un composé chimique inorganique. À l'état solide, il se présente sous forme d'une poudre blanche inodore. Cette poudre est fréquemment utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. On le désigne souvent sous le nom de "blanc de zinc". Dans la nature, il peut être trouvé sous forme de minerai rouge contenant diverses impuretés, notamment du manganèse.

L'oxyde de zinc est connu depuis l'antiquité et il a été utilisé en poudre par les alchimistes. Il est également utilisé en médecine comme anti-inflammatoire, une utilisation qui a été préconisée par Guyton de Morveau en 1782. Il a été recommandé en remplacement du blanc de plomb, en insistant sur sa non-toxicité [42].

I.3.1 Propriétés de ZnO

Depuis la découverte de ce matériau, de nombreux efforts ont été déployés pour exploiter ses propriétés optiques et électriques dans les domaines de l'optoélectronique et de la microélectronique [43].

I.3.1.a Propriétés structurales

. Le dioxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique ayant plusieurs propriétés structurales intéressantes. Voici quelques-unes des propriétés structurales importantes de ZnO :

- ❖ Structure cristalline : Le ZnO a une structure cristalline hexagonale, ce qui signifie que ses atomes de zinc (Zn) et d'oxygène (O) sont arrangés de manière régulière dans un réseau hexagonal.
- ❖ Empilement des couches : Les atomes de zinc et d'oxygène forment des couches alternées dans la structure cristalline de ZnO. Cette disposition en couches contribue à certaines de ses propriétés électroniques et optiques uniques.
- ❖ Bande interdite : Le ZnO a une largeur de bande interdite d'environ 3,3 électronvolts (eV). Cette bande interdite détermine les propriétés optiques du matériau, en lui conférant des propriétés de semi-conducteur.
- ❖ Polymorphisme : Le ZnO peut exister sous différentes formes polymorphes, mais la forme la plus stable est la wurtzite, qui est une structure hexagonale compacte.
- ❖ Transparence : Le ZnO est transparent dans le domaine du visible, ce qui en fait un matériau utilisé dans diverses applications optiques, telles que les écrans d'affichage, les revêtements antireflets et les cellules solaires.
- ❖ Piezoélectricité : Le ZnO est également un matériau piezoélectrique, ce qui signifie qu'il génère une tension électrique en réponse à une contrainte mécanique. Cette propriété est utilisée dans les capteurs de pression et les dispositifs piézoélectriques.

I.3.1.b Propriétés électriques

Un semi-conducteur possède une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la

bande interdite correspondante à l'énergie de gap (E_g), certains de ces électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux, le semi-conducteur pourra absorber [44].

I.3.1.c Propriétés optiques

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), qui déterminent sa réponse à : la transmission, l'absorption optique, la réflexion, la luminescence, le gap optique et l'indice de réfraction.

L'oxyde de zinc se caractérise par sa transparence dans le domaine visible en raison de sa large bande interdite, ce qui lui permet d'être classé parmi les matériaux conducteurs transparents (TCO) lorsqu'il est dopé. Ce matériau peut laisser passer jusqu'à 90 % de la lumière visible. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet. Lorsqu'il est sous forme massive, son indice de réfraction est égal à 2 et le seuil d'absorption se situe près de 380 nm. Cependant, sous forme de couches minces, l'indice de réfraction (variant entre 1,7 et 2,2) et le coefficient d'absorption peuvent varier en fonction des conditions de fabrication.

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO [45].

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1} dans l'UV
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 MeV
Transmittance	> 90%
Gap optique	3,37 eV

I.3.1.d Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance à agir en tant que catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. Dans le cas de l'oxyde de zinc (ZnO), son efficacité en tant que catalyseur dépend de son mode de préparation. Cela est

principalement dû au degré de perfection de son réseau cristallin et à ses propriétés semi-conductrices, telles que les lacunes et les atomes en position interstitielle [46].

I.3.2 Applications de ZnO

L'oxyde de zinc trouve des applications en tant que capteur chimique de différents gaz tels que le H_2S , le CO_2 , le H_2 et le CH_4 en suspension dans l'eau, il peut également agir en tant que catalyseur photochimique pour diverses réactions, telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation des phénols [47].

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) et le domaine de l'optique. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ces principales applications :

Les films minces de ZnO sont utilisés comme contacts électriques transparents dans les cellules solaires à base de silicium amorphe et/ou microcristallin. Ils sont utilisés dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Le ZnO dopé à l'aluminium est utilisé pour la fabrication de photo-détecteurs ultraviolets. L'oxyde de zinc est utilisé comme catalyseur dans diverses réactions et capteurs chimiques de gaz et d'humidité. En suspension dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour certaines réactions.

I.3.3 Méthodes de synthèses

Depuis leur découverte en 2001, les nanostructures d'oxydes de zinc, ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications dans les domaines de l'optique, de l'optoélectronique, de la catalyse et de la piézoélectricité. Pour explorer de nouvelles structures, différentes techniques de synthèse ont été développées [48], les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Parmi les méthodes chimiques les plus répandues, la méthode sol-gel [49], la méthode hydrothermale [50], la méthode de dépôt par spray pyrolyse [51] et la méthode de synthèse assistée par micro-ondes [52].

I.4 Plan de TAGUCHI L9

Les plans d'expérience de Taguchi sont une approche statistique développée par le statisticien japonais Genichi Taguchi dans les années 1950. Ces plans d'expérience sont utilisés pour optimiser les processus de fabrication et améliorer la qualité des produits en réduisant la variabilité et en identifiant les paramètres de conception les plus influents [53].

Voici quelques caractéristiques et concepts clés des plans d'expérience de Taguchi :

1. Orthogonalité : Les plans d'expérience de Taguchi sont conçus pour être orthogonaux, ce qui signifie que chaque combinaison de niveaux de paramètres est testée de manière équilibrée. Cela permet d'analyser facilement l'effet de chaque paramètre indépendamment des autres.
 2. Niveaux et facteurs: Les plans d'expérience de Taguchi sont basés sur des niveaux de paramètres prédéfinis. Les niveaux sont généralement choisis en fonction des spécifications de conception et des contraintes du processus. Les facteurs sont les variables indépendantes qui sont testées pour évaluer leur effet sur la réponse du processus [54].
 3. Signal-bruit ratio (S/B ratio): Au lieu de se concentrer uniquement sur la moyenne et la variation des réponses, Taguchi utilise le concept de signal-bruit ratio pour évaluer la performance du processus. Le signal représente l'écart entre la valeur cible et la réponse mesurée, tandis que le bruit représente la variation indésirable. L'objectif est de maximiser le signal et de minimiser le bruit pour obtenir des produits de meilleure qualité [55].
 4. Analyse de variance (ANOVA): L'ANOVA est utilisée pour analyser les données recueillies lors des expériences de Taguchi. Elle permet de déterminer les effets significatifs des facteurs et d'identifier les combinaisons de niveaux de paramètres qui optimisent la performance du processus [56].
- **Les étapes de la méthode Taguchi:** L'organigramme ci-dessous présente les principales étapes pour la mise en œuvre de la conception expérimentale de Taguchi [57].

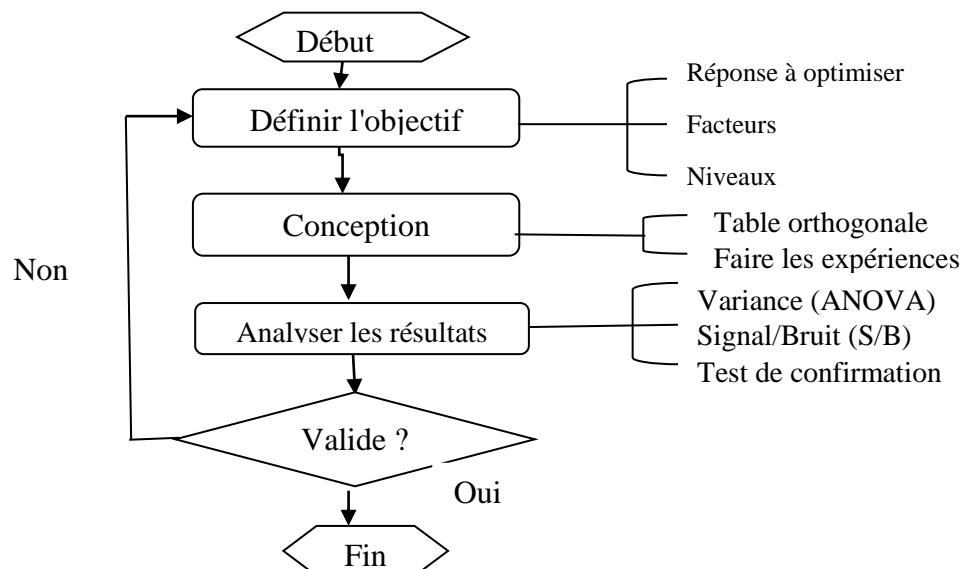


Figure I.2: Organigramme du plan Taguchi**➤ L'objectif du plan de TAGUCHI**

Le plan de Taguchi vise à optimiser les processus de fabrication et de conception en réduisant la variabilité et en améliorant la qualité des produits. Son objectif est de minimiser les effets négatifs des variations des paramètres de processus et de maximiser les performances et la robustesse du produit final. La méthode utilise des plans d'expérience spécifiques pour explorer un grand nombre de combinaisons de facteurs avec un nombre minimal d'essais, réduisant ainsi les coûts et le temps nécessaires à l'optimisation du processus. L'approche de Taguchi met l'accent sur la conception robuste, rendant les produits résistants aux variations environnementales et de fabrication [58].

Les oxydes métalliques sont très répandus dans de nombreux domaines. Le ZnO fait partie des oxydes les plus étudiés, en raison de ses propriétés et de ses applications. Dans la première partie de ce chapitre, nous exposons le plan d'expériences de Taguchi qu'on a utilisé, afin d'évaluer l'effet des différents paramètres opératoires dans la synthèse de ZnO par la méthode micro-onde. La seconde partie de ce chapitre concerne les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des échantillons obtenus et enfin on termine par des expériences de photodégradation du bleu de méthylène.

II.1 Méthode de synthèse

La synthèse contrôlée de ZnO revêt une importance primordiale dans le domaine de la chimie de l'environnement, en raison de ses nombreuses applications potentielles en tant que matériau catalytique. En effet l'irradiation par micro-ondes conduit à des rendements de réactions chimiques considérablement élevés, réduction de leurs temps qui peut baisser de plusieurs heures ou jours à quelques minutes; simultanément, les réactions activées par micro-onde aboutissent généralement à des produits extrêmement purs. Pour cela la synthèse de ZnO est réalisée par chauffage micro-ondes, qui nous a permis d'obtenir le matériau dans un temps limite et avec des bonnes caractéristiques.

II.1.1 Les produits utilisés

Nous avons utilisé certains produits chimiques essentiels pour mener à bien les différentes manipulations de ce travail. Les produits utilisés sont: les nitrates de Zinc $Zn(NO_3)_2$ (99%), les acétates de zinc (99 %), les chlorures de zinc $ZnCl_2$ (99 %), l'hydroxyde de sodium NaOH (96 %), l'hydroxyde de potassium KOH (90 %) et l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH (30 %).

II.1.2 Mode opératoire

Un volume de 200 ml d'une solution du précurseur de zinc de concentration 0.04 M est mélangé avec 40 ml d'une solution basique de concentration 1.75 M, qu'on ajoute goutte à goutte et sous agitation pendant 30 min (pH = 12). Ensuite, on verse le mélange dans un cristalliseur de 500 ml puis on chauffe par micro-onde à une puissance (P) pendant un temps (t). Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation, rincé avec de l'eau distillée puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h. Le produit final (ZnO pur) est noté : Echi.

Avec :

i : indice du numéro de l'expérience.

II.1.3 Conception de la méthode de Taguchi

La méthode Taguchi a été utilisée pour évaluer l'effet de différents paramètres opératoires tels que le précurseur, la base, le temps et la puissance du micro-onde sur la synthèse de ZnO. Les paramètres et leurs niveaux pour la présente étude sont choisis, en se basant sur les résultats de la littérature, et sont présentés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1: Paramètres et leurs niveaux dans la conception expérimentale de la synthèse de ZnO

Paramètres	Symboles	Niveaux		
		1	2	3
Précurseur	prcs	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn[OOCCH ₃] ₂
Base	ba	NaOH	KOH	NH ₄ OH
Temps (min)	t	2	4	6
Puissance (W)	P	180	680	960

La matrice orthogonale L₉ (3⁴) a été choisie pour étudier l'effet des quatre paramètres à trois niveaux chacun pour la synthèse de ZnO de différentes manières. Le nombre d'expériences (lignes du tableau) à réaliser est égal à 9. (**Tableau II.2**).

Tableau II.2: Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

N° exp	Variables codés				Variables réelles				N° échantillon
	prcs	ba	t	P	prc	Ba	T (min)	P (W)	
1	1	1	1	1	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	2	200	Ech 1
2	1	2	2	2	Zn(NO ₃) ₂	KOH	4	600	Ech 2
3	1	3	3	3	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	6	1000	Ech 3
4	2	1	2	3	ZnCl ₂	NaOH	4	1000	Ech 4
5	2	2	3	1	ZnCl ₂	KOH	6	200	Ech 5
6	2	3	1	2	ZnCl ₂	NH ₄ OH	2	600	Ech 6
7	3	1	3	2	Zn[OOCCH ₃] ₂	NaOH	6	600	Ech 7
8	3	2	1	3	Zn[OOCCH ₃] ₂	KOH	2	1000	Ech 8
9	3	3	2	1	Zn[OOCCH ₃] ₂	NH ₄ OH	4	200	Ech 9

II.2 Caractérisation des échantillons

Les échantillons sont caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (IR) et la caractérisation optique, qui a été effectuée par la spectroscopie UV-visible.

II.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge de Fourier (FTIR) est une technique analytique couramment utilisée pour l'analyse des matériaux. Elle se base sur l'absorption de rayonnement infrarouge par le matériau étudié. La plage de longueurs d'onde couverte par cette technique se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , correspondant à l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain. Son objectif principal est la détection des différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau analysé. En mesurant l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau, on peut identifier les différentes entités chimiques et les groupes fonctionnels présents. Le spectrophotomètre infrarouge utilisé est de type SHIMADZU IR Affinity-1S CE (Japon)

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM) pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique avancée, utilisée pour l'observation de la texture et l'étude de la qualité optique de la surface des nanoparticules. Cet instrument exploite l'interaction des électrons avec la matière, ce qui lui confère une résolution élevée par rapport à d'autres méthodes d'observation. La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée avec un appareil de la marque PHILIPS ESEM XL30 (Allemagne).

II.2.3 La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique largement utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des substances en solution. Elle exploite les photons ayant des longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et du visible. La plage de longueurs d'onde couvre généralement de 100 à 400 nm pour l'UV et de 400 à 800 nm pour le visible. En utilisant le spectrophotomètre UV-Visible, il est possible de mesurer l'absorbance, la réflectance et la transmittance d'un matériau à différentes longueurs d'onde. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1800 PC.

Calcul de l'énergie de gap

L'énergie de gap des poudres de ZnO est calculée à partir des spectres de réflectance. La conversion des données de réflectance en absorbance est donnée par la relation de Kubelka Munk.

$$F[R(h\nu)] = \frac{[1-R(h\nu)]^2}{2R(h\nu)} \quad \text{Eq (II. 1)}$$

Où : R est la réflectance

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $F(R) = f(h\nu)$ pour $F(R) = 0$, nous permet de déterminer la valeur du gap.

II.3 Application à la photocatalyse

II.3.1 Solutions du colorant

La solution mère du bleu de méthylène (BM) de concentration 1 g L^{-1} , a été préparée par dissolution de 1 g de la poudre du (BM) dans un litre d'eau distillée. Les solutions utilisées pour les tests photocatalytiques sont obtenues par des dilutions successives jusqu' à la concentration désirée.

II.3.2 Détermination de La longueur d'onde d'absorption du colorant

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) du colorant est une étape préliminaire. Le spectre UV-visible de la solution de BM de concentration de 10 mg/l est obtenu par un balayage spectral de 200 à 800 nm. La figure II.1 montre que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$.

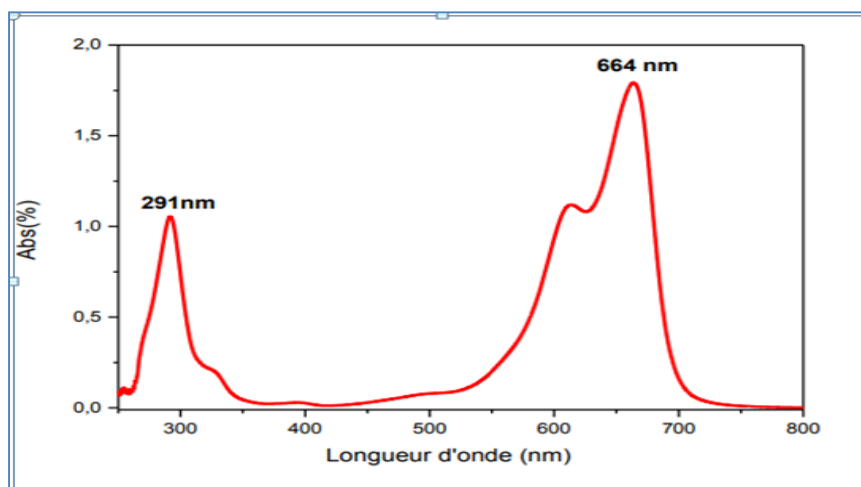


Figure II.1 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de bleu de méthylène (BM).

Ce spectre montre deux bandes d'absorption, une bande à 291 nm et une autre bande plus intense à 664 nm, qui est la bande caractéristique de BM.

La bande à 291 nm correspond à la transition π - π^* associée à l'excitation des électrons du système chromophore du bleu de méthylène. Les atomes responsables des liaisons (π) dans le système chromophore sont généralement le carbone (C) et l'azote (N). Par conséquent, les électrons des orbitales π des liaisons C-C et C-N peuvent être excités vers des orbitales π^* anti liantes.

La bande d'absorption à 664 nm est attribuée à une transition électronique n- π^* du bleu de méthylène. Le BM contient également des orbitales non liantes (n) provenant des atomes d'azote (N) de la molécule. Lorsqu'une molécule de BM est exposée à une longueur d'onde d'environ 664 nm (région de visible), un électron est excité de l'orbitale non liante (n) vers une orbitale π^* anti liante.

II.3.3 Tests photocatalytiques

Une masse de 50 mg de catalyseur (ZnO) est ajoutée dans 50 ml d'une solution de (BM) d'une concentration de 10 mg/L. Pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption du colorant à la surface de catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité pendant 30 minutes; cette agitation permet une répartition homogène de catalyseur. La solution continuellement maintenue sous agitation est irradiée avec la lampe UV d'une puissance de 125 W, qui est placée à une distance de 17 cm de hauteur. Ensuite, des prélèvements de 2 ml sont effectués chaque 10 minutes jusqu'à la fin de la réaction. Ces échantillons sont centrifugés afin d'éliminer le catalyseur, le surnageant est analysé par la spectroscopie UV-Visible. Cette analyse nous permet de suivre l'évolution de la bande d'absorption caractéristique du colorant BM (664 nm). Le schéma du protocole expérimental des tests photocatalytiques est présenté sur la figure II.2

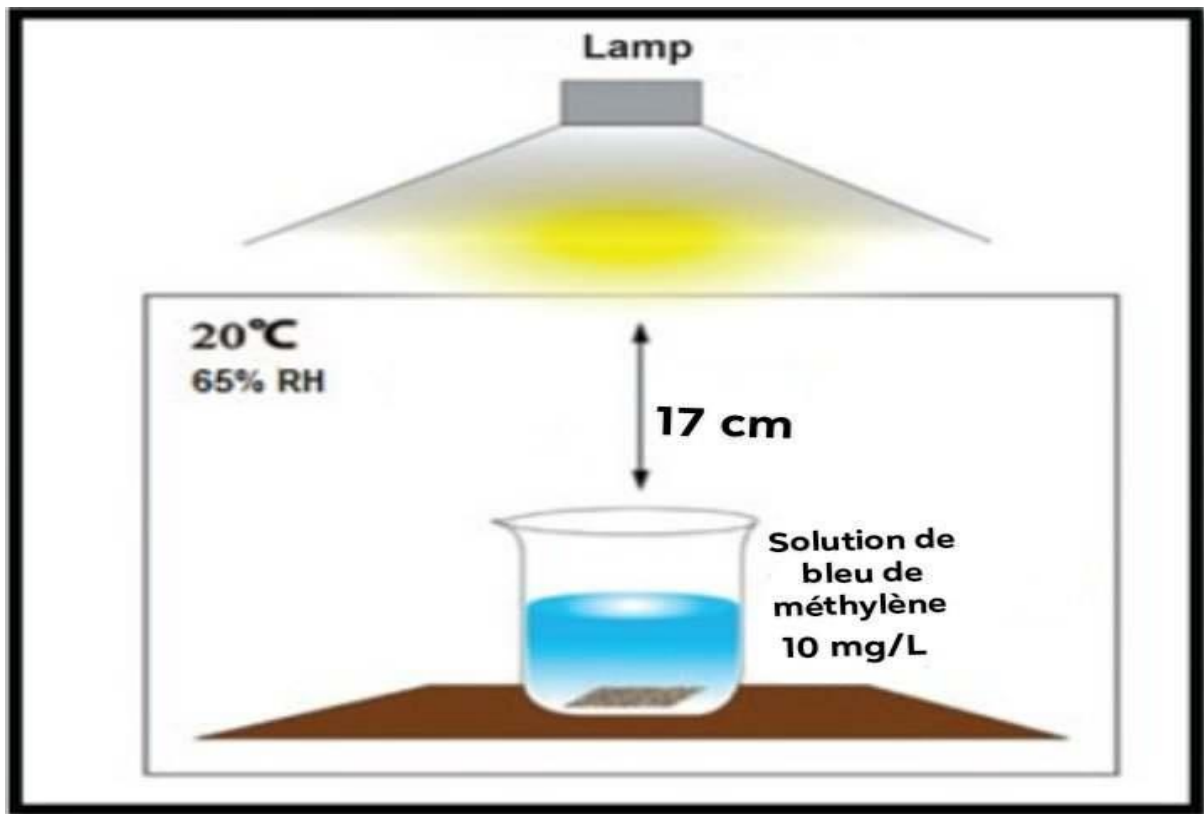


Figure II.2 : Schéma du protocole expérimental de la photodégradation

II.3.4 Calcul de taux de dégradation

Dans certains cas, on est amené à calculer le rendement de dégradation en pourcentage R (%) dans le but de comparaison; il est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

A_0 : L'absorbance à l'état initial

A_t : L'absorbance à l'instant t

II.3.5 Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation du bleu de méthylène est déterminée à partir des valeurs d'absorbance trouvées. La détermination de la constante de vitesse (K) permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse. En photocatalyse, la réaction est généralement de premier ordre.

- **Cinétique de premier ordre**

La vitesse de dégradation est donnée selon l'équation suivante :

$$v = -\frac{dc}{dt} = K_{app}c^1 \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

V : Vitesse de dégradation ($\text{mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

K_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1}).

c : Concentration de la solution en colorant (mg/l).

t : Temps d'irradiation (min).

L'intégration de l'équation (II.2), conduit à l'équation suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{c_0}{c}\right) = k_{app}t \quad (\text{II. 4})$$

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse des résultats obtenus lors de la caractérisation de nos échantillons en utilisant les techniques de caractérisation suivantes: la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie UV-visible.

Nous discuterons ensuite les résultats obtenus lors de l'étude de la photodégradation du bleu de méthylène en utilisant les neuf échantillons de ZnO pur.

III.1 Synthèse et caractérisation des échantillons

Le ZnO pur a été obtenu par la méthode micro-onde, qui est détaillée dans le chapitre II. La poudre de ZnO pure obtenue est d'une couleur blanche (Figure III.1). Afin de caractériser les échantillons synthétisés, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées.



Figure III.1: Micrographie de la poudre de ZnO

III.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres de ZnO a été observée par la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure III.2 montre les micrographies MEB des différents échantillons. Les micrographies obtenues révèlent des différences de la forme et de la taille des particules pour tous les échantillons. Pour l'Ech₁ et l'Ech₂, les micrographies montrent des nanoparticules de forme sphérique. Ces grains, estimés à l'échelle nanométrique, sont uniformément répartis, ce qui témoigne de l'homogénéité du matériau. Pour l'Ech₃, la micrographie révèle la présence de particules ayant une forme feuilletée, recouvertes de nanofleurs. Pour l'Ech₄, l'Ech₅ et l'Ech₆ une forte agglomération a été observée.

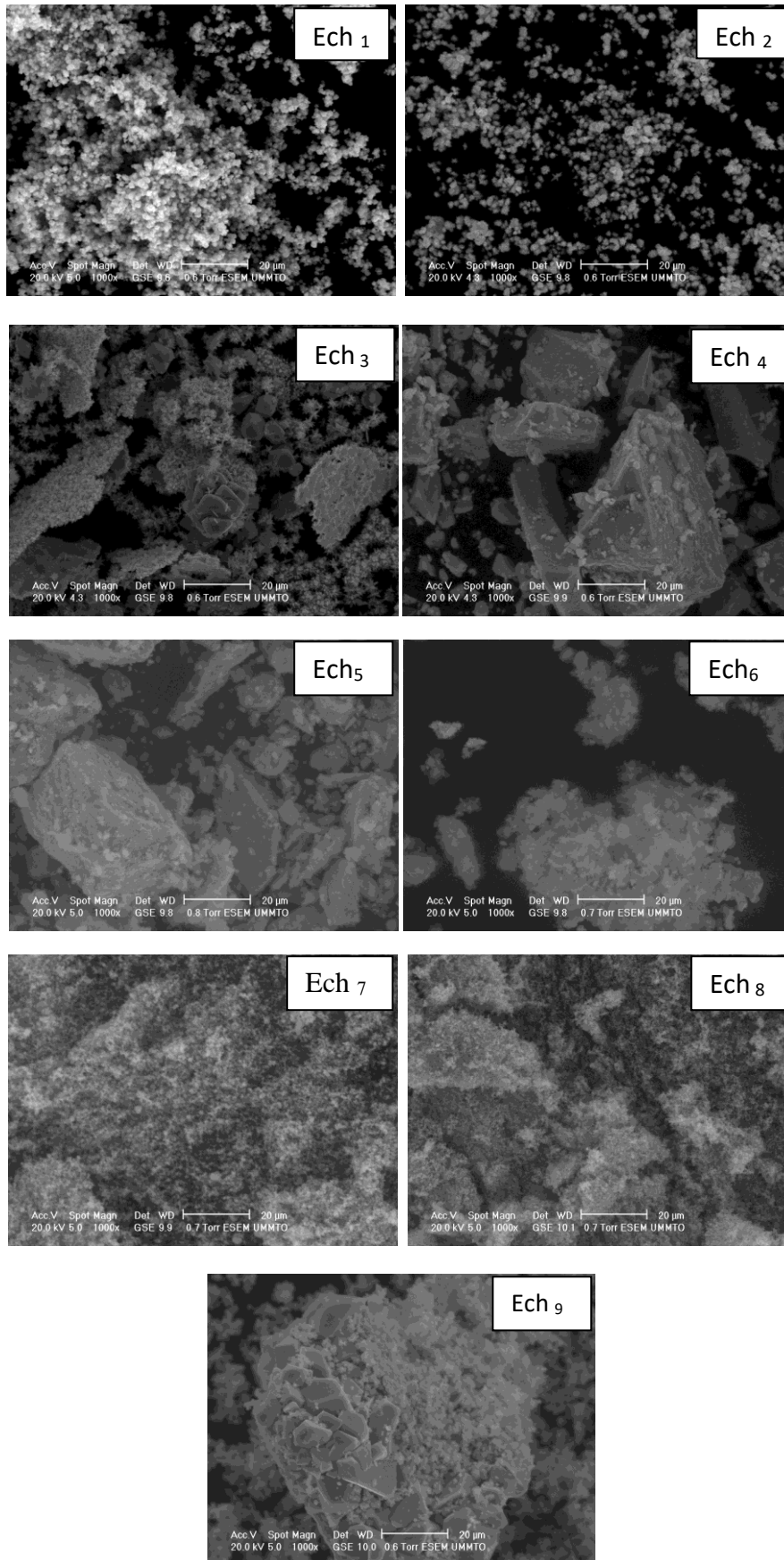


Figure III.2 : Image MEB des différents échantillons

Dans ce cas l'observation par la microscopie électronique à transmission (MET) est nécessaire. Pour l'Ech₆, l'Ech₇ et l'Ech₈ la morphologie est sous forme de grains nanométrique.

Cette différence de forme et de structure peut jouer un rôle important dans les propriétés optiques du matériau. Les particules de taille nanométriques peuvent présenter une plus grande surface spécifique, ce qui peut favoriser les interactions avec la lumière et entraîner des propriétés optiques spécifiques [59].

III.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans l'intervalle de nombre d'ondes allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres obtenus pour tous les échantillons sont représentés dans la figure III.3. Les résultats montrent la présence d'un pic intense entre 410 et 480 cm^{-1} pour tous les échantillons et des pics entre 700 et 1100 cm^{-1} pour quelques échantillons attribués aux vibrations de la liaison Zn-O [60,61]. Les bandes à 1300 et 1550 cm^{-1} dans le spectre de l'Ech 5 et l'Ech 6 correspondent à la bande de déformation des groupements O-H [62]. La large bande observée à 3220 cm^{-1} pour l'Ech 9 est attribuée à la bande de vibration du groupement -OH des molécules d'eau (H_2O) adsorbées à la surface de ZnO [63]. Des vibrations supplémentaires ont été observées pour tous les échantillons entre 2020 cm^{-1} et 2250 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C=O de la molécule de dioxyde de carbone (CO_2) [64].

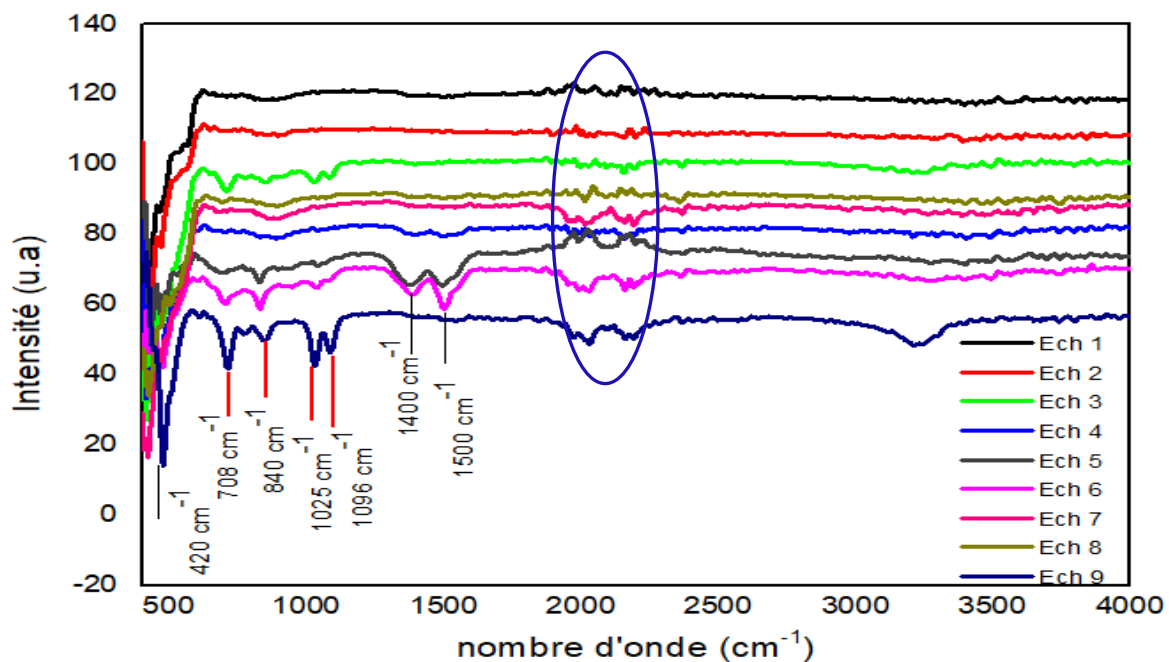


Figure III.3: Spectres infrarouge des différents échantillons de ZnO pur

III.1.3 Caractérisation Optique

La caractérisation optique des poudres a été effectuée par la spectroscopie UV-visible en mode UV-diffuse réflectance. Les spectres d'absorption UV-visible des différents échantillons sont regroupés dans la [figure III.4](#). Nous constatons que tous les échantillons ont une bande d'absorption dans le domaine de l'UV, à une longueur d'onde de 364 nm qui correspond à l'absorption fondamentale du semi-conducteur ZnO qui est de 368 nm [65]. L'absorption fondamentale de ZnO se réfère aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction.

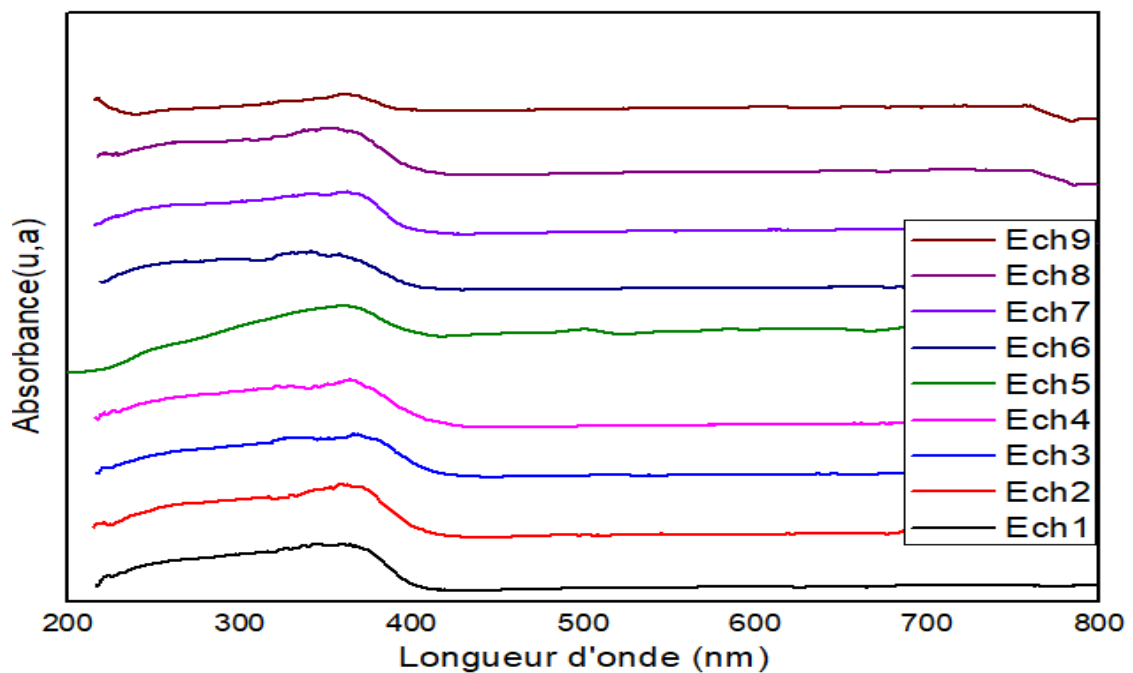


Figure III.4: Spectres d'absorption UV-visible des poudres de ZnO

- **Calcul de l'énergie de gap**

Le gap optique des poudres de ZnO est calculé à partir des spectres de réflectance représentés sur la [figure III.5](#) en appliquant la fonction de Kubelka Munk (Equation II.1).

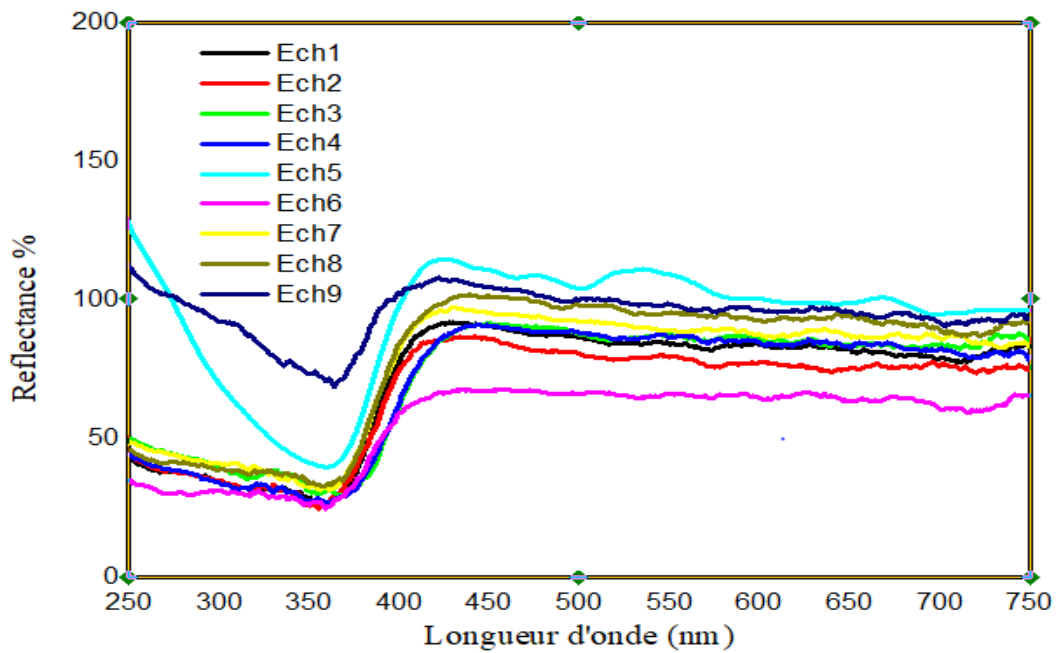


Figure III.5: Spectres de réflectance des différents échantillons de ZnO

Le tracé de $F(R)$ en fonction de $(h\nu)$ est représenté par la figure III.6 et les valeurs de l'énergie de gap obtenues sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau. III.1: Valeurs d'énergie de gap des différents échantillons de ZnO

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Energie de gap (eV)	3.31	3.29	3.24	3.23	3.29	3.34	3.42	3.31	3.48

En examinant les résultats, on observe que les valeurs de l'énergie de gap varient entre 3.23 eV et 3.48 eV. Ces valeurs sont proches de la bande interdite du ZnO massif qui est de 3.37 eV. Les faibles valeurs observées pour l'Ech₃ et l'Ech₄ peuvent être dues à des défauts ponctuels (vacances d'oxygène ou de zinc) [66,67]. Ces résultats indiquent que les quatre paramètres (précurseur, base, temps et puissance) ont une influence sur les valeurs de gap.

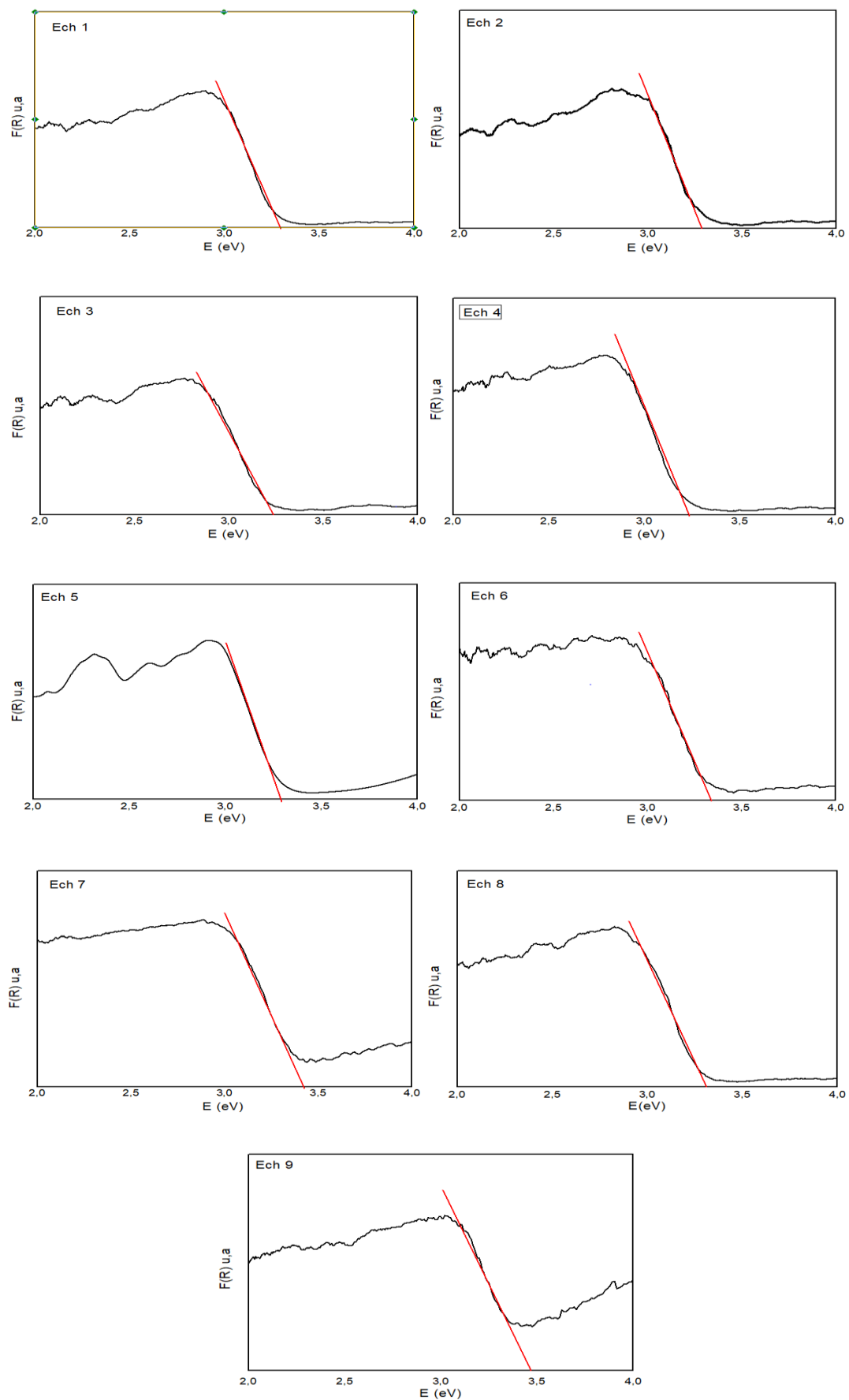


Figure III.6: Le tracé de $F(R)$ en fonction de $h\nu$ des différents échantillons de ZnO

III.2 Résultats de la photodégradation

III.2.1 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

L'activité photocatalytique des nanomatériaux obtenus a été évaluée en utilisant le bleu de méthylène (BM) comme modèle polluant. La réaction de la photodégradation a été réalisée dans un bucher en verre, exposée à une source de lumière UV provenant d'une lampe UV dont la longueur d'onde est de 365 nm. Les résultats de l'évolution des spectres d'absorption UV-visible de la solution contenant le BM sont représentés dans la [figure III.7](#).

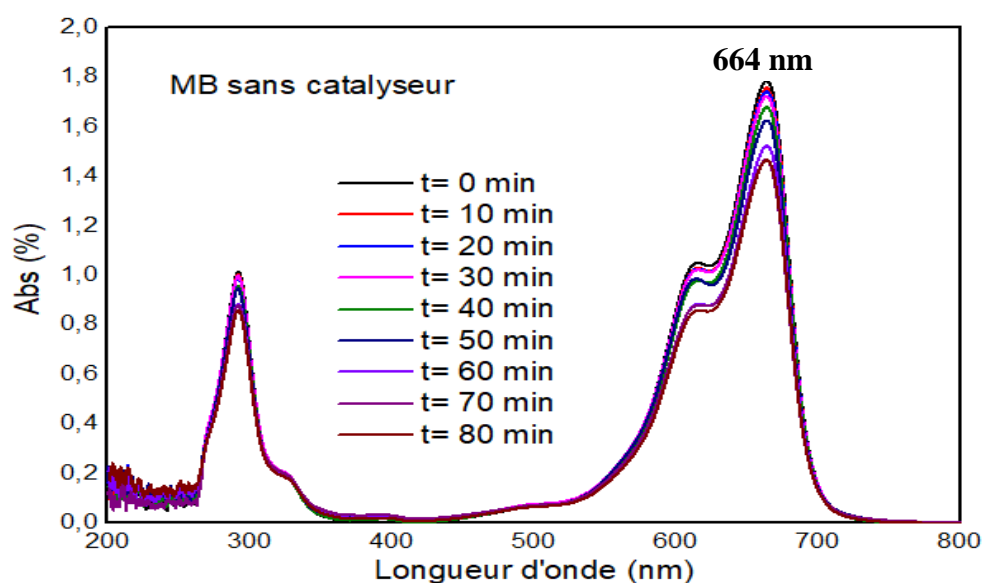


Figure III.7: Evolution des spectres d'absorption UV-visible du BM en fonction du temps en absence du photocatalyseur

On remarque que l'intensité de pic d'absorption caractéristique de BM (664 nm) diminue légèrement avec le temps d'irradiation, ce qui indique que la lumière seule ne dégrade pas cette molécule. Il s'agit de la photolyse qui a une cinétique très lente. Ce qui prouve que le colorant BM n'est pas biodégradable. De ce fait nous devons introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

La même expérience a été refaite en présence d'un catalyseur. Les différents échantillons synthétisés à partir des différents précurseurs et bases ont été testés.

Les résultats de la décoloration du BM en présence de l'Ech₁ et de la lumière UV sont présentés dans la [figure III.8](#). Après une exposition de 80 minutes à la lumière UV, la solution contenant le BM est devenue complètement incolore, indiquant ainsi la destruction complète de ce polluant [68]. Cette observation visuelle est cohérente avec les résultats obtenus par

spectroscopie UV-visible, qui ont confirmé la disparition du pic d'absorption caractéristique du BM.

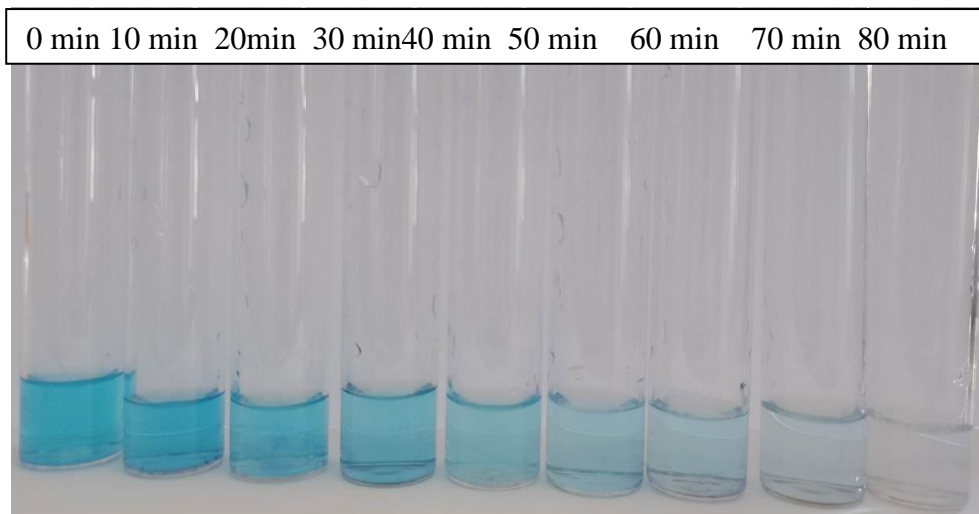


Figure III.8: Décoloration du BM en fonction du temps d'irradiation par la lumière UV en présence de ZnO pur

L'évolution de l'absorbance de BM en fonction du temps d'exposition à la lumière UV en présence de différents catalyseurs est donnée sur la figure III.9. Tous les spectres d'absorption de BM montrent que l'intensité du pic à 664 nm diminue graduellement avec l'augmentation de temps d'irradiation. L'observation principale est la disparition presque totale de la bande d'absorption après 80 min d'irradiation pour l'Ech₁ et 90 min pour l'Ech₂ et l'Ech₈ respectivement comparativement aux autres échantillons qui ont montré la persistance de cette bande.

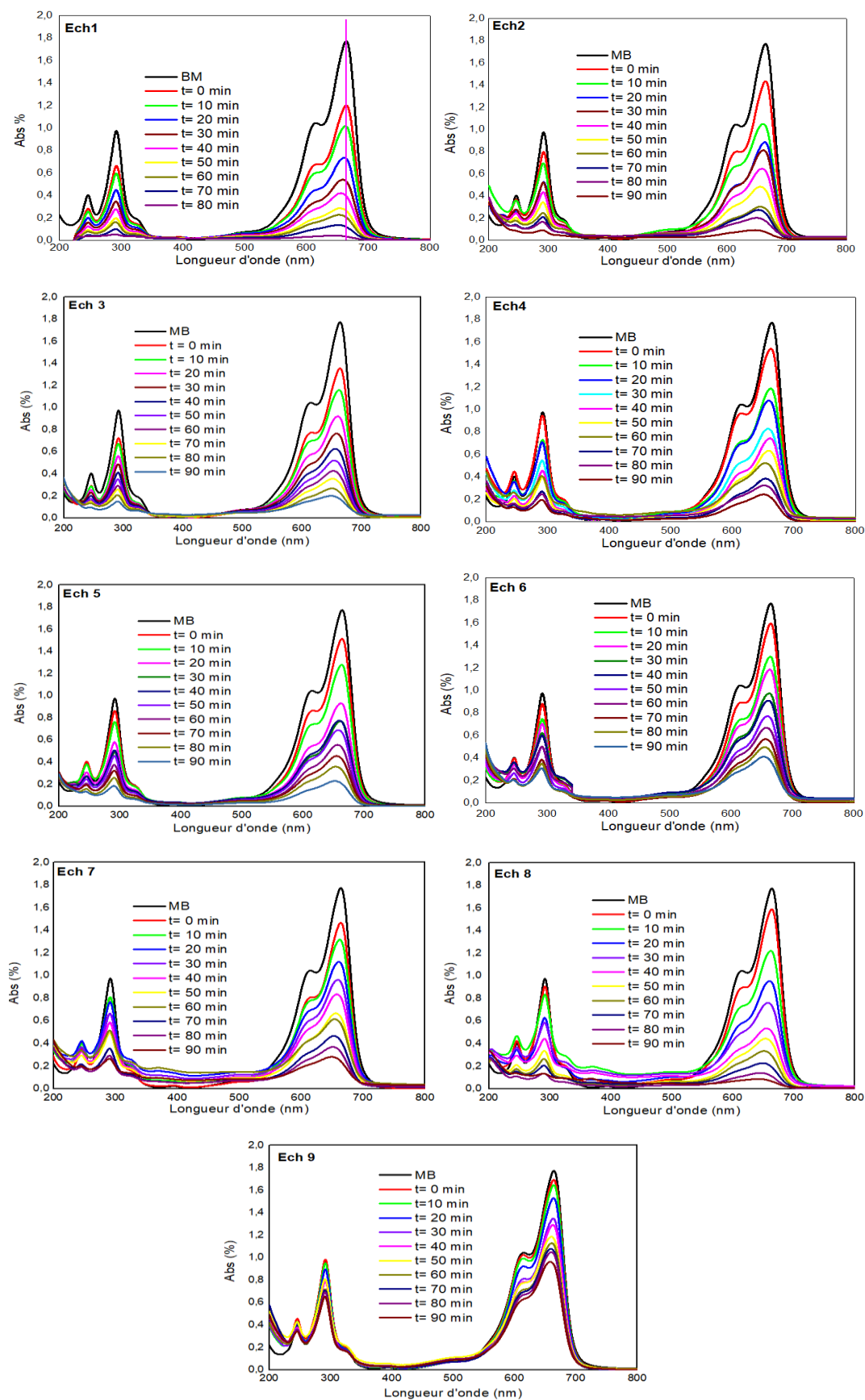


Figure III.9: Evolution des spectres d'adsorption UV-Visible de BM en fonction du temps en présence de différents échantillons

La figure III.10 montre la variation du rapport A/A_0 qui représente le taux de BM non dégradé à un temps t sous irradiation UV (A_0 : représente l'absorbance initial et A : l'absorbance après irradiation). La dégradation de MB est faible en absence de catalyseur, uniquement 15 % de MB est dégradée après 80 min d'irradiation. En utilisant les nanoparticules de ZnO, le pourcentage de dégradation augmente selon l'échantillon utilisé.

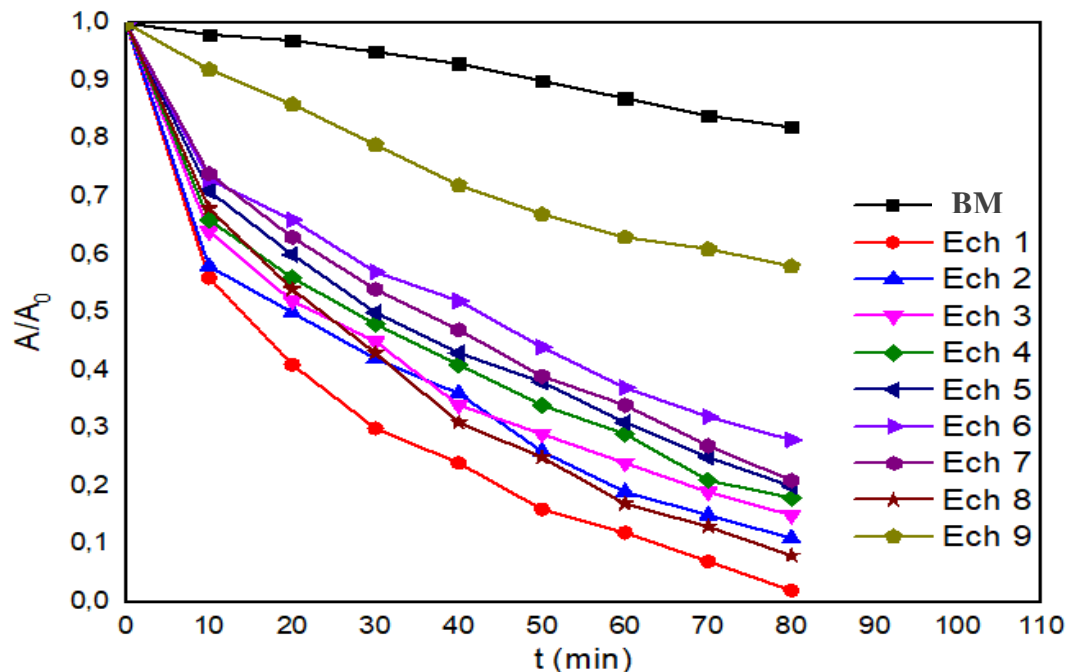


Figure III.10: Dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV ($\lambda = 365$ nm), en absence et en présence des différents photocatalyseurs

Les pourcentages de dégradation (rendements) des différents échantillons calculés par l'équation (II.2) sont représentés sur la figure III.11. Les résultats obtenus révèlent des différences significatives dans l'efficacité des différents échantillons à dégrader le BM. L'Ech₁, l'Ech₈ et l'Ech₂ affichent les rendements les plus élevés avec des valeurs de 97.75 % ; 91.57 % et 88.76 % respectivement, indiquant une meilleure capacité à dégrader le colorant. L'Ech₉ se distingue par un rendement de dégradation plus faible 45, 5 %. Ces résultats indiquent donc que tous les paramètres (précurseur, base, temps et puissance) utilisés lors de la synthèse du ZnO peuvent influencer considérablement sur son activité photocatalytique.

La différence d'activité photocatalytique peut être attribuée à plusieurs facteurs, tels que l'énergie de gap, la capacité d'absorption des rayonnements, les propriétés structurales, la taille des particules, la surface spécifique et la recombinaison des paires électrons-trous [69,70]. Généralement les photocatalyseurs qui ont une grande surface spécifique, une

meilleure cristallinité et une faible recombinaison des paires électrons-trous présentent une efficacité de dégradation plus élevée [71,72].

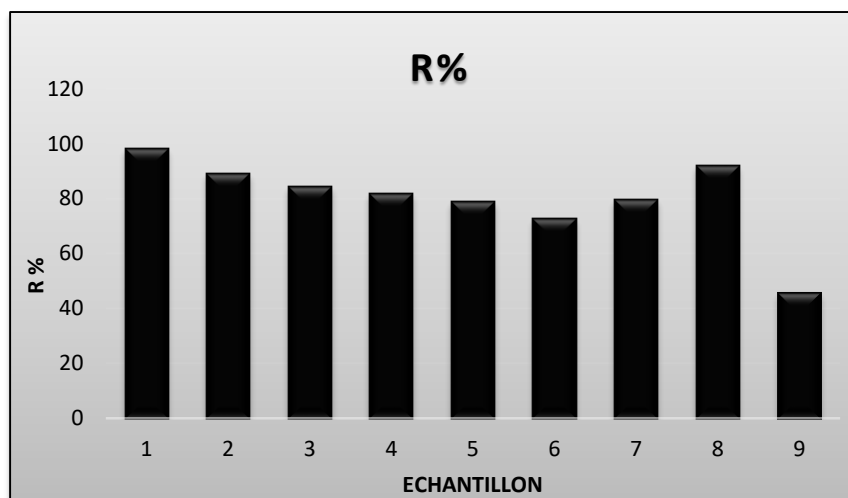


Figure III.11: Rendement de dégradation pour les différents échantillons

III.2.2 Cinétique de dégradation

En photocatalyse hétérogène (dans le cas des solutions diluées), généralement la réaction est de premier ordre [73] où la concentration de BM est liée au temps d'irradiation selon l'équation (II.4).

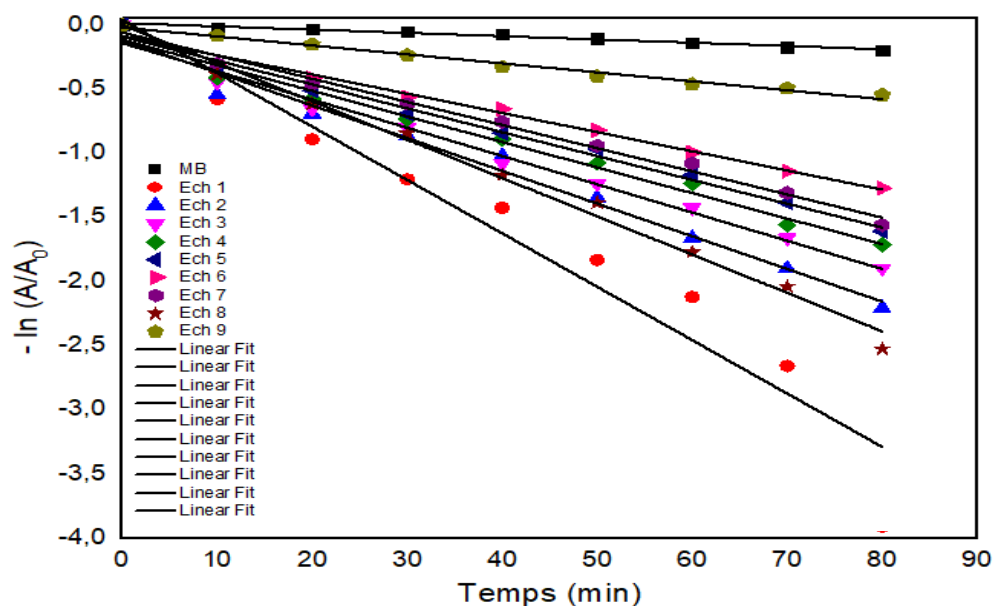


Figure III.12: Représentation semi-logarithmique de la cinétique de dégradation de BM seul et en présence des échantillons de ZnO

La constante de vitesse K_{app} est calculée par le tracé de $\ln (A_0/A)$ en fonction du temps d'irradiation, représenté sur la [figure III.12](#). Le tableau III.2 reporte les constantes de vitesse apparentes obtenues pour les différents échantillons et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants.

Tableau III.2: Constantes de vitesse de dégradation de BM en présence des différents photocatalyseurs

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K (mn⁻¹)	0.0416	0.0255	0.02203	0.0199	0.0186	0.0149	0.0180	0.0299	0.0180
R²	0.9296	0.9809	0.9855	0.9822	0.9880	0.9860	0.9896	0.9906	0.9896

Ces résultats indiquent que la constante de vitesse de la réaction de dégradation de MB en présence de l'Ech₁ est plus élevée que les autres échantillons, elle est 1.39 et 2.31 fois plus grande que l'ech₈ et l'ech₉ respectivement. Les coefficients de corrélation proches de l'unité témoignent l'adéquation du modèle cinétique.

L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de synthèse des nanoparticules de ZnO par les plans d'expérience et leur application pour la photodégradation de bleu de méthylène (BM) sous rayonnement UV.

Les différents échantillons sont obtenus par la méthode micro-onde et caractérisées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-visible.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage montre que la morphologie des nanoparticules varie en fonction des conditions de synthèses, la caractérisation infrarouge indique la formation de ZnO par l'apparition des bandes qui caractérisent la liaison Zn-O. La caractérisation optique par UV-visible confirme la formation de ZnO par l'apparition de la bande à 364 nm qui caractérise la transition électronique dans la structure de ZnO. Ces résultats indiquent que les différents paramètres étudiés précurseur, base, temps de la réaction et la puissance des micro-ondes affectent les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de ZnO.

Les résultats des tests photocatalytiques ont indiqué que l'Ech₁ obtenu par la réaction du nitrate de zinc avec NaOH pendant 2 min à une puissance de 180 W présente une meilleure activité photocatalytique avec un pourcentage de dégradation qui est de 97.95 % après 80 min d'irradiation. Ce pourcentage varie selon les conditions opératoires.

La cinétique de la photodégradation de MB pour tous les échantillons suit une réaction de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesses apparentes confirment que l'Ech₁ donne la meilleure vitesse de dégradation.

- [1] Kim, T. H., Park, C., Lee, J., Shin, E. B., & Kim, S. (2002). Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation). *Water research*, 36(16), 3979-3988.
- [2] Dariani, R. S., Esmaili, A., Mortezaali, A., & Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik*, 127(18), 7143-7154.
- [3] Gupta, A. K., Pal, A., & Sahoo, C. (2006). Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. *Dyes and Pigments*, 69(3), 224-232.
- [4] Muñoz-Fernandez, L., Sierra-Fernández, A., Flores-Carrasco, G., Milošević, O., & Rabanal, M. E. (2017). Solvothermal synthesis of Ag/ZnO micro/nanostructures with different precursors for advanced photocatalytic applications. *Advanced Powder Technology*, 28(1), 83-92.
- [5] Jaramillo-Páez, C., Navío, J. A., Hidalgo, M. C., & Macías, M. (2017). High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method. *Catalysis Today*, 284, 121-128.
- [6] R. Pannerselvam, Design and Analysis of Experiments, PHI Learning Pvt. Ltd., 24-Nov.
- [7] Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., & Sopian, K. (2013). Optimization of process parameters using D-optimal design for synthesis of ZnO nanoparticles via sol–gel technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 99-105.
- [8] Do Kim, K., Han, D. N., & Kim, H. T. (2004). Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method. *Chemical Engineering Journal*, 104(1-3), 55-61.
- [9] Kim, S. M., Park, K. S., Do Kim, K., Park, S. D., & Kim, H. T. (2009). Optimization of parameters for the synthesis of bimodal Ag nanoparticles by Taguchi method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(6), 894-897.

- [10]Jena, M., Manjunatha, C., Shivaraj, B. W., Nagaraju, G., Ashoka, S., & Aan, M. S. (2019). Optimization of parameters for maximizing photocatalytic behaviour of $Zn_{1-x}Fe_xO$ nanoparticles for methyl orange degradation using Taguchi and Grey relational analysis Approach. *Materials Today Chemistry*, 12, 187-199.
- [11]Girin, M., & Mamaca, E. (2010). *Pollutions chimiques accidentelles du transport maritime*. Editions Quae.
- [12]Khammi S. (2015). Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (tiges des dattes), Mémoire magister, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi. p.7-9.
- [13]Schmitzberger K. (2008). La prévention des pollution, la pollution de l'eau, édition agence de l'eau, rhin-Meuse. p.127-130.
- [14]Chartier, M. (1974). Les types de pollutions de l'eau. *Norois*, 82(1), 183-193.
- [15] Kebaili Z, khelfane C. (2013). Contribution à l'analyse de la qualité des effluents liquides au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager (ENIEM). Mémoire de fin d'étude, spécialité : Photologie des écosystèmes. Université Mouloud Mammeri, de Tizi Ouzou. p.56.
- [16]Oubagha N. (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Mémoire magister. Université Mouloud Mammeri, de Tizi Ouzou.
- [17]Medkhel Abdallah. (2018). Adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar, d'El Oued. p. 4-12.
- [18] Capon M. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Mémoire magister, Culturel technique.
- [19]Lamri, N.(2010). Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister. Université Mentouri de Constantine. p.122.
- [20]Cooksey C. (2013). J.The science of natural color. Royal Society of Chemistry.
- [21]Amirat Ines. (2016). Elimination Du Colorant Cationique (Bm) Par Membrane Liquide Emulsionnée, Application Des Plans D'expériences, Mémoire de master en génie des procédés. Université d'Annaba.
- [22] Zakaria, R S.(2010). Elimination d'un polluant organique par photo dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire Magister. Université Mentouri de Constantine.

- [23] Samira Guendouz. (2014). Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar, de l'université d'Annaba, p.18.
- [24] Barka N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse doctorat, Faculté sciences. Université Ibn Zohra, d'Agadir.
- [25] Aliouech, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire magister. Université Mentouride Constantine. p. 110.
- [26] Peter W. Ramwell, Roger L. Nation. (1982). A Therapeutic Dye for All Seasons. *Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, Vol 84 n° 1, p.1- 4.
- [27] Gulkaya, I., Surucu, G. A., & Dilek, F. B. (2006). Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 763-769.
- [28] Lefrère, J. J., & Rouger, P. (2000). *Transfusion sanguine, une approche sécuritaire*. John Libbey Eurotext.
- [29] Barriot, P. (1999). *Intoxications aiguës en réanimation*. Wolters Kluwer France.
- [30] Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S., & Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 53-60.
- [31] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [32] S. Barclay, C. Buckley. (2000). Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1.

- [33]Kurbus, T., Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (2002). The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphonedye: part II. *Dyes and Pigments*, 54(1), 67-78.
- [34] Baraka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat ; Physicochimie des Matériaux à Caractères Appliqués : Université Ibn Zohir (Maroc),(2008).
- [35]Shah, M. (2014). Effective treatmentsystems for azodyedegradation: a joint venturebetween physico-chemicalµbiologicalprocess. *International Journal of EnvironmentalBioremediation&Biodegradation*, 2(5), 231-242.
- [36]Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidationprocesses (AOP) for water purification and recovery. *Catalysistoday*, 53(1), 51-59.
- [37]G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa. (1996). Cinétique et catalyse, Lavoisier Tec&Doc, Paris.
- [38] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductorphotocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [39]Nam, S., Renganathan, V., &Tratnyek, P. G. (2001). Substituent effects on azodyeoxidation by the Fe³⁺-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*, 45(1), 59-65.
- [40] Kim, N. H., & Kim, H. W. (2004). Room temperaturegrowth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetronsputtering. *MaterialsLetters*, 58(6), 938-943.
- [41]Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalyticoxidation for indoor air purification : aliteraturereview. *Building and environment*, 38(5), 645-654.
- [42]Mennad, A. (2015). Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications. *Journal of Renewable Energies*, 18(4), 713-719.
- [43]Barquinha, P., Goncalves, G., Pereira, L., Martins, R., &Fortunato, E. (2007). Effect of annealingtemperature on the properties of IZO films and IZO based transparent TFTs. *Thin Solid Films*, 515(24), 8450-8454.

- [44] Ridh L. (1997). Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2-chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane, Thèse de doctorat, INPL, Nancy (France).
- [45] H. Benelmadjat. 2007, Thèse Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [46] Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46.
- [47] Chen, Y., Fan, Z., Zhang, Z., Niu, W., Li, C., Yang, N., ... & Zhang, H. (2018). Two-dimensional metal nanomaterials: synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 118(13), 6409-6455.
- [48] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), 751-767.
- [49] Pillai, S. C., Kelly, J. M., McCormack, D. E., O'Brien, P., & Ramesh, R. (2003). The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO. *Journal of Materials Chemistry*, 13(10), 2586-2590.
- [50] Samuel, M. S., Koshy, J., Chandran, A., & George, K. C. (2011). Electrical charge transport and dielectric response in ZnO nanotubes. *Current Applied Physics*, 11(4), 1094-1099.
- [51] Swapna, R., & Kumar, M. S. (2013). Deposition of Na-N dual acceptor doped p-type ZnO thin films and fabrication of p-ZnO:(Na, N)/n-ZnO: Eu homojunction. *Materials Science and Engineering: B*, 178(16), 1032-1039.
- [52] K. Laurent, T. Brouri, M. Capo-Chichi, D. P. Yu, and Y. Leprince-Wang. (2011). *Journal of Applied Physics*, p.110
- [53] Taguchi G & Konishi, S. (1987). Taguchi methods: Orthogonal arrays and linear graphs for quality engineering. *American Supplier Institute*.
- [54] Roy, R. K. (2001). *Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. John Wiley & Sons.
- [55] Simpson, J. R. (1996). Taguchi techniques for quality engineering.

- [56] Roy, R. K. (1990). A primer on the Taguchi method. New York: Von Nostrand Reinhold.
- [57] Barrado, E., Vega, M., Pardo, R., Grande, P., & Del Valle, J. L. (1996). Optimisation of a purification method for metal-containing wastewater by use of a Taguchi experimental design. *Water Research*, 30(10), 2309-2314.
- [58] Phadke, M. S. (1997). Quality engineering using robust design: Taguchi methods in optimization for robustness. Prentice Hall.
- [59] Huang, X., Tang, S., Liu, B., Ren, B., & Zheng, N. (2011). Enhancing the photoelectrochemical performance of ZnO nanowire arrays by Au nanoparticle sensitization. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (23). P.9410-9413.
- [60] Ntwaeaborwa, O. M., Mofokeng, S. J., Kumar, V., & Kroon, R. E. (2017). Structural, optical and photoluminescence properties of Eu³⁺doped ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 182, 42-49.
- [61] Ullah, R., Ahmed, E., Ullah, I., & Ullah, H. (2017). Structural, optical and dielectric properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(2), p.2052-2059.
- [62] Wang, X., Ding, J., & Yin, Y. (2019). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from zinc acetate precursor. *Materials Science and Engineering: B*, 240. p.56-62.
- [63] Singh, J., Kumar, P., Hui, K. S., Hui, K. N., Ramam, K., Tiwari, R. S., & Srivastava, O. N. (2012). Synthesis, band-gap tuning, structural and optical investigations of Mg doped ZnO nanowires. *CrystEngComm*, 14(18), 5898-5904.
- [64] K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, R.V.S.S.N. Ravikumar. (2012). Synthesis, characterization and antibacterial activity of ZnO nanoparticles, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, 4. p. 336–338.
- [65] Aljawfi, R. N., Alam, M. J., Rahman, F., Ahmad, S., Shahee, A., & Kumar, S. (2020). Impact of annealing on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles and tracing the formation of clusters via DFT calculation. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2207-2218.

- [66] Wang, J., Wang, Z., Huang, B., Ma, Y., Liu, Y., Qin, X., ... & Dai, Y. (2012). Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8), 4024-4030.
- [67] Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2006). New insights into the role of native point defects in ZnO. *Journal of crystal growth*, 287(1), 58-65.
- [68] Bozetine, H., Meziane, S., Aziri, S., Berkane, N., Allam, D., Boudinar, S., & Hadjersi, T. (2021). Facile and green synthesis of a ZnO/CQDs/AgNP ternary heterostructure photocatalyst: study of the methylene blue photodegradation. *Bulletin of Materials Science*, 44, 1-12.
- [69] Qin, J., & Zeng, H. (2017). Photocatalysts fabricated by depositing plasmonic Ag nanoparticles on carbon quantum dots/graphitic carbon nitride for broad spectrum photocatalytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 161-173.
- [70] Zhang, L., Zhu, D., He, H., Wang, Q., Xing, L., & Xue, X. (2017). Enhanced piezo/solar-photocatalytic activity of Ag/ZnO nanotetrapods arising from the coupling of surface plasmon resonance and piezophototronic effect. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 102, 27-33.
- [71] Saravanan, R., Khan, M. M., Gupta, V. K., Mosquera, E., Gracia, F., Narayanan, V., & Stephen, A. J. J. O. C. (2015). ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. *Journal of colloid and interface science*, 452, 126-133.
- [72] Chen, X., Wu, Z., Gao, Z., & Ye, B. C. (2017). Effect of different activated carbon as carrier on the photocatalytic activity of Ag-N-ZnO photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation. *Nanomaterials*, 7(9), 258.
- [73] Cai, X., Cai, Y., Liu, Y., Deng, S., Wang, Y., Wang, Y., & Djerdj, I. (2014). Photocatalytic degradation properties of Ni(OH)₂ nanosheets/ZnO nanorods composites for azo dyes under visible-light irradiation. *Ceramics International*, 40 (1), 57-65.

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé le plan de Taguch L9 pour évaluer l'effet des différents paramètres expérimentaux tel que le type de précurseur, le type de base, le temps et la puissance l'action photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de zinc (ZnO) synthétisées par la méthode micro-onde. La caractérisation microscopique à balayage (MEB) montre différentes morphologies de ZnO selon les conditions expérimentales utilisées. La caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR) indique la formation de ZnO dans tous les échantillons par l'apparition la bande de la liaison Zn-O. L'analyse par spectroscopie UV-visible confirme ce résultat. Les valeurs de gap optique obtenues sont influencées par les conditions expérimentales.

Les résultats de la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (BM) sous la lumière UV par les nanoparticules de ZnO préparés en utilisant les nitrates de zinc, l'hydroxyde de sodium, un temps de 2 min et une puissance de 600 W montrent une dégradation de 97.95 % après 80 min d'irradiation.

Abstract

In this study, we utilized the Taguchi L9 experimental design to assess the impact of various experimental parameters, such as precursor type, base type, time, and power, on the photocatalytic activity of zinc oxide (ZnO) nanoparticles synthesized using the microwave method. Scanning electron microscopy (SEM) characterization revealed different morphologies of ZnO depending on the experimental conditions employed. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) characterization indicated the formation of ZnO in all samples, as evidenced by the appearance of the Zn-O bond band. UV-visible spectroscopy analysis confirmed this result, and the values of optical bandgap obtained were influenced by the experimental conditions.

The results of photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under UV light by ZnO nanoparticles prepared using zinc nitrates, sodium hydroxide, a 2-minute reaction time, and a power of 600 W demonstrated a degradation efficiency of 97.95% after 80 minutes of irradiation.