



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued

Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie Des Procédés Et Pétrochimie

Spécialité: Génie Chimique

Thème

Nanoparticules de NiO pour la dégradation des colorants organiques : synthèse, propriétés et applications – étude bibliographique

Réalisé par :

✍ Madani Chemsddine

✍ Brikli Khelil

Devant le Jury composé de :

Laouini salahdine	Président	Pr
Khaled bilel	Examineur	MCA
Barani djamel	Encadreur	MCA

2025/2026

Remerciements

Nous remercions en premier lieu **Dieu** Tout-Puissant de nous avoir accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour surmonter toutes les difficultés et mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur, le docteur

BERANI Djamel, pour son suivi constant, ses précieux conseils et ses orientations pertinentes tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements à tous les enseignants de l'université d'EL Oued pour les connaissances et la formation qu'ils nous ont apportées durant notre parcours universitaire.

Nous tenons à remercier particulièrement le docteur **Bouafia abdelrahmanne**, pour leur soutien, leurs encouragements et leurs précieux conseils.

Nos remerciements s'adressent également aux honorables **membres du jury** pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Enfin, nous exprimons notre sincère reconnaissance à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste mémoire.

- BRIKLI Khelil
- MADANI Chemsddine

Dédicace

J'exprime avant tout ma profonde gratitude à **Dieu** Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour accomplir ce modeste travail. Sa guidance et Sa bénédiction m'ont soutenu à chaque étape de ce parcours.

À ma chère mère, source d'amour et de soutien inconditionnel, dont la tendresse et l'encouragement ont toujours été une inspiration et un appui précieux.

À mon père, mon pilier et guide, dont la sagesse et la force m'ont constamment encouragé à aller de l'avant.

À mes frères et sœurs bien-aimés(walid, haydar, haytham ,anas ,abdallmoin), pour leur affection et leur soutien constant, vous avez toujours été pour moi un refuge et une source de joie.

À mon épouse précieuse, ma femme Miya, ma partenaire de vie et mon plus grand soutien, pour sa patience, sa compréhension et son amour inépuisable. À ma fille adorée, Talin, lumière de mes yeux et joie de mon cœur, qui rend ma vie plus lumineuse et heureuse.

À mes chers amis, mohamad, samir, sarhan, oussama, lhachmi, ayoub, illyas, hossam.....etc, pour leur amitié sincère et leur soutien constant, vous avez été une source de joie et d'encouragement tout au long de ma vie.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont été à mes côtés et m'ont apporté leur soutien, leur affection et leur encouragement. Vous avez tous été des piliers essentiels dans ma vie et mon parcours.

➤ **Madani chemsddine**

Dédicace

J'exprime avant tout ma profonde gratitude à **Dieu** Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour accomplir ce modeste travail. Sa guidance et Sa bénédiction m'ont soutenu à chaque étape de ce parcours.

À ma chère mère, source d'amour et de soutien inconditionnel, dont la tendresse et l'encouragement ont toujours été une inspiration et un appui précieux. À mon père, mon pilier et guide, dont la sagesse et la force m'ont constamment encouragé à aller de l'avant.

À mes frères et sœurs bien-aimés (Madjid, Benazzouz, Sabrina ,Rima ,Hayem), pour leur affection et leur soutien constant, vous avez toujours été pour moi un refuge et une source de joie.

À mon épouse précieuse, ma femme Soumia, ma partenaire de vie et mon plus grand soutien, pour sa patience, sa compréhension et son amour inépuisable. À ma fille adorée, Ayla, lumière de mes yeux et joie de mon cœur, qui rend ma vie plus lumineuse et heureuse.

À mes chers amis, Abdelfatteh Kaddour, Gettache Mohamed, Ahmed Maâche et Brahim Hamadietc, pour leur amitié sincère et leur soutien constant, vous avez été une source de joie et d'encouragement tout au long de ma vie.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont été à mes côtés et m'ont apporté leur soutien, leur affection et leur encouragement. Vous avez tous été des piliers essentiels dans ma vie et mon parcours.

➤ **BRIKLI Khelil**

Résumé

Cette recherche théorique traite de la pollution de l'eau par les colorants organiques, notamment le Méthyl Orange et le Bleu de Méthylène, ainsi que du rôle des nanotechnologies dans le traitement de ces polluants. L'étude s'est focalisée sur les nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO NPs) utilisées comme photocatalyseurs grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables, telles qu'une grande surface spécifique et une forte activité sous lumière visible.

Le travail présente également les principales techniques de caractérisation des nanomatériaux, notamment la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie FTIR et la microscopie électronique à balayage (SEM), permettant d'étudier la structure et la morphologie des nanoparticules. En outre, plusieurs paramètres influençant le processus photocatalytique, comme le pH, la concentration des colorants, le temps d'irradiation et la quantité de catalyseur, ont été abordés afin de mieux comprendre le mécanisme de dégradation des polluants organiques.

Les résultats théoriques soulignent l'importance des nanomatériaux, en particulier l'oxyde de nickel, dans le domaine du traitement des eaux polluées et de la protection de l'environnement, grâce à leur efficacité élevée dans la dégradation des colorants organiques sous irradiation lumineuse visible.

mots-clés

Colorants organiques, Pollution de l'eau, Nanotechnologies, Nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO NPs), Photocatalyse, Dégradation des polluants, Techniques de caractérisation, Bleu de Méthylène, Méthyl Orange, XRD, FTIR, SEM

ملخص

تتناول هذه الدراسة النظرية تلوث المياه بالأصباغ العضوية، خاصة الميثيل البرتقالي وأزرق الميثيلين ، بالإضافة إلى دور تقنيات النانو في معالجة هذه الملوثات، وقد ركزت الدراسة على جسيمات أكسيد النيكل النانوية المستخدمة كمحفزات ضوئية بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة، مثل المساحة السطحية الكبيرة والنشاط العالي تحت الضوء المرئي. ما يعرض العمل أهم تقنيات توصيف المواد النانوية، خصوصاً حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والمجهر الإلكتروني الماسح، والتي تسمح بدراسة بنية وشكل الجسيمات النانوية. بالإضافة إلى ذلك، تم التطرق إلى عدة عوامل تؤثر على عملية التحفيز الضوئي مثل الرقم الهيدروجيني تركيز الأصباغ، زمن التشعيع، وكمية المحفز، وذلك لفهم أفضل لآلية تفكك الملوثات العضوية وتؤكد النتائج النظرية أهمية المواد النانوية، وخاصة أكسيد النيكل، في مجال معالجة المياه الملوثة وحماية البيئة، بفضل فعاليتها العالية في تفكيك الأصباغ العضوية تحت الإشعاع الضوئي المرئي.

الكلمات المفتاحية

تلوث المياه الإلكتروني، تقنيات النانو ، أكسيد النيكل ، التحفيز الضوئي، التحفيز الضوئي ، لأصباغ العضوية ، الجسيمات النانوية معالجة المياه، تقنيات توصيف المواد إزالة الملوثات العضوية، حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي، الماسح

Sommaire

Introduction.....	1
CHAPITRE I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau ..Erreur ! Signet non défini.	
1 Définition et structure des colorants organiques.....	4
1.1 Définition:	4
1.2 Structure des colorants organiques.....	4
2. Groupement chromophore.....	4
3. Groupement auxochrome:	5
4. Propriétés physico-chimiques des colorants.	6
4.1 La solubilité.....	6
4.2. La stabilité chimique	6
4.3. Le pouvoir colorant (intensité).....	6
4.4. L'affinité pour les substrats.....	7
4.5. La masse molaire et la structure moléculaire	7
4.6. Le comportement spectrophotométrique.....	7
4.7. La biodégradabilité et la toxicité	7
5. Classification des colorants:	7
• Colorants azoiques.	7
• Colorants anthraquinoniques.	8
• Colorants cationiques, anioniques et non ioniques.	9
6. Sources industrielles des colorants.....	10
7. Impacts sur l'environnement	11
8. Méthodes conventionnelles de traitement.	12
9. Limites des méthodes classiques.....	14
Référence.....	16
CHAPITRE II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés ..Erreur ! Signet non défini.	
Introduction de chapitre.....	19
1. Généralités sur les nanotechnologies.	19

1.1 Définition de la nanotechnologie	19
1.2 Histoire de la nanotechnologie.....	19
1.3 Dimensions des nanomatériaux.....	20
1.4 Formes de nanomatériaux	22
2. Propriétés spécifiques des matériaux nanométriques.....	25
3. Nanomatériaux utilisés dans le traitement des eaux.....	26
4. Avantages et limites des nanomatériaux.....	29
Conclusion du chapitre.....	31

Chapitre III : Technique de caractéristiques

Introduction du chapitre.....	34
1. Diffraction des rayons X(XRD).....	35
1.1. principe (Méthode).....	35
1.2. Détermination de quelques paramètres.....	36
1. 3. appareillage (Diffractomètre DRX).....	37
2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	37
2.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	37
2.2 Microscope électronique à balayage (SEM).....	38
3. Caractérisation optique.....	39
3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	39
3.2 Détermination du coefficient d'absorption.....	40
3.3. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g	40
Conclusion du chapitre.....	41
Référence.....	42

Chapitre VI: Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Introduction du chapitre.....	45
-------------------------------	----

1. Colorants organiques et nécessité du traitement photocatalytique.....	46
1.1. Nature des colorants organiques étudié.....	46
1.2. Intérêt de la photocatalyse hétérogène.....	47
2. Nanoparticules de NiO : propriétés et modes de préparation.....	47
2.1. Propriétés générales du NiO.....	47
2.2. Synthèse verte et co-précipitation.....	48
3. Caractérisation structurale et optique du NiO.....	50
3.1. Diffraction des rayons X	50
3.2. Analyse UV-visible et énergie de bande interdite.....	51
4. Protocole général de photodégradation des colorants.....	51
5. Photodégradation du bleu de méthylène par NiO.....	51
6. Préparation de l'extrait vegetal.....	54
7. Photodégradation du méthyl orange par NiO.....	54
8. Facteurs influençant l'efficacité photocatalytique.....	56
8.1. Effet du Ph.....	56
8.2. Effet de la dose de catalyseur et de la concentration du colorant.....	57
8.3. Effet de la stabilité et de la réutilisation.....	57
9. Analyse comparative des performances rapportées.....	58
10. Mécanisme proposé de la photodégradation par NiO.....	59
11. Limites expérimentales et perspectives.....	59
Conclusion du chapitre.....	60
Référence.....	61
Conclusion générale	62

Liste des figures

Chapitre I : Chapitre 1: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

La figure I. 1: Structure de colorant azoïque.....	8
La figure I. 2: Structure de colorant anthraquinonique.....	9

Chapitre II: Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

La figure II 1: La division des nanomatériaux en termes de dimensions.....	22
La figure II 2: Nanofils.....	23
La figure II. 3: Les nanotubes.....	24
La figure II. 4: Nanoparticules.....	24
La figure II. 5: Les nanobilles.....	25
La figure II. 6: Points quantiques.....	25
La figure II. 7: Le fullerène.....	27

Chapitre III : Technique de caractéristiques

La Figure III.1: a) Famille de plans cristallins en condition de Bragg, b) Photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance.....	36
La Figure III. 2: Image du diffractomètre utilisé pour la caractérisation DRX.....	37
La Figure III. 3: Spectromètre utilisé pour la mesure de l'absorbance et la transmittance des échantillons.....	40

Chapitre VI: Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

La Figure VI . 1 : Mécanisme général de photodégradation de MB ou MO sur NiO sous irradiation UV	47
La Figure VI. 2 : Schéma de biosynthèse de nanosheets de NiO stabilisées par la tragacathe	48

La Figure VI. 3 : Images FE-SEM, spectre EDX et cartographie élémentaire de nanoparticules de NiO biosynthétisées	49
La Figure VI. 4 : Diffractogrammes XRD de nanosheets de NiO calcinées à différentes températures	50
La Figure VI. 5 : Évolution des spectres UV-visible du bleu de méthylène avec et sans nanosheets de NiO	52
La Figure VI. 6 : Tracé cinétique pseudo-premier ordre de la dégradation du bleu de méthylène par NiO	53
La Figure VI. 7 : Spectres d'absorption du bleu de méthylène en présence de NiO dopé et non dopé sous lumière visible.....	53
La Figure VI. 8 : Spectres UV-visible du méthyl orange lors de sa dégradation par nanosheets de NiO sous UVA	54
La Figure VI. 9 : Dégradation du méthyl orange avec NiO	55
La Figure VI. 10 : Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène en présence de NiO biogénique.....	56
La Figure VI. 11: Réutilisation de différents photocatalyseurs NiO dans la dégradation du bleu de méthylène	57

Liste des tableaux

Chapitre I : Les colorants organiques et la pollution de l'eau

Tableau I .01 :Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensitécroissante.....	6
--	---

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés.

Chapitre III: Technique de caractéristiques

Chapitre VI: Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Tableau VI. 1 : Comparaison de quelques performances de NiO et systèmes associés dans la dégradation de colorants organiques.....	58
---	----

INTRODUCTION

Introduction

INTRODUCTION

Actuellement, l'environnement fait face à de nombreux défis en raison de l'influence de facteurs naturels et artificiels variés sur la croûte terrestre. La pollution environnementale se définit comme toute modification indésirable ou nocive des propriétés de l'environnement résultant des activités humaines. Ces changements, directs ou indirects, affectent les propriétés biologiques, chimiques et physiques des cours d'eau naturels, entraînant des effets néfastes sur l'homme ainsi que sur les écosystèmes aquatiques.

Plusieurs facteurs contribuent à la pollution des ressources en eau, tels que l'explosion démographique, l'urbanisation et l'industrialisation rapide. Parmi eux, l'industrialisation intensive, en particulier les industries textiles, alimentaires, de teinture, papetières et de fabrication de colorants, constitue une source majeure de pollution de l'eau. Les effluents industriels contiennent divers colorants et polluants organiques, qui jouent un rôle important dans la dégradation des écosystèmes aquatiques. On estime que 10 à 15 % de la production mondiale totale de colorants est perdue dans les effluents lors des différents processus industriels. Ces colorants empêchent la pénétration de la lumière solaire dans les cours d'eau, réduisant ainsi les réactions photosynthétiques, et certains peuvent être toxiques, voire cancérogènes, représentant une menace sanitaire importante pour l'homme et les animaux. La contamination par des colorants tels que le bleu de méthylène (MB) et le méthyl orange (Methyl Orange) est donc préoccupante en raison de leurs effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques. Face à la rareté croissante de l'eau et à la sensibilisation aux risques liés aux effluents industriels, les normes environnementales internationales ont mis en place des mesures strictes, favorisant le développement de méthodes et de technologies innovantes pour éliminer les colorants et autres polluants organiques avant le rejet des effluents.

Ces dernières années, la nanotechnologie a suscité un intérêt croissant dans les domaines scientifique et technologique grâce à ses propriétés uniques et ses multiples applications. Les nanomatériaux, tels que les oxydes semi-conducteurs TiO_2 , ZnO et SnO_2 , se sont révélés très efficaces comme photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques. La plupart de ces oxydes sont de type n, le TiO_2 étant le plus étudié, tandis que des recherches récentes montrent que certains oxydes de métaux de transition de type p, tels que NiO , Cu_2O et FeO , peuvent également présenter une activité photocatalytique. Il a été démontré que les nanoparticules de NiO peuvent dégrader des colorants organiques tels que MB, Methyl Orange.

Introduction

Les nanoparticules de NiO se distinguent par leur stabilité chimique et leur haute efficacité électro-optique, avec une large bande interdite de 3,6 à 4,0 eV. Elles sont utilisées dans diverses applications chimiques et physiques, telles que la catalyse, les cellules solaires et la détection de gaz. Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules de NiO ont été rapportées, notamment la décomposition thermique, la combustion, la méthode sol-gel, la précipitation coprécipitée, la pyrolyse par pulvérisation et la méthode par arc plasma anodique. La présente étude propose une méthode chimique simple, rapide et économe en énergie, qui a permis d'obtenir des nanoparticules de NiO présentant une activité photocatalytique optimale contre les colorants MB et Methyl Orange.

Dans cette étude, une étude bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de NiO a été réalisée. Leur efficacité photocatalytique pour la dégradation des colorants MB et Methyl Orange, l'optimisation des paramètres, tels que le pH, la durée d'irradiation et la concentration initiale des colorants.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

1. Définition et structure des colorants organiques.

1.1 Définition:

L'usage des colorants remonte à plus de 4000 ans, où ils étaient employés pour teindre des objets artistiques réalisés à cette époque. Jusqu'au milieu du XIX^e siècle, notamment avant 1850, ces substances provenaient essentiellement de sources naturelles telles que les extraits de plantes, de fruits, de fleurs, de racines ou encore d'origine animale[1].

Les colorants se définissent comme des composés, généralement organiques, d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité de conférer une coloration durable au support sur lequel ils sont appliqués. Autrement dit, il s'agit de substances aptes à teindre de manière stable différents matériaux. Leur structure chimique comporte des groupements responsables de la couleur, appelés chromophores, ainsi que des groupements facilitant leur fixation au support, appelés auxochromes[2].

L'intensité de la coloration dépend de la capacité du chromophore à céder des électrons : plus cette aptitude est élevée, plus la couleur obtenue est intense. Par ailleurs, certains groupements associés au chromophore peuvent modifier ou renforcer la teinte ; ils sont alors qualifiés de chromophores auxiliaires. L'ensemble de ces éléments constitue une molécule colorante, également appelée chromogène.

Enfin, les colorants synthétiques sont généralement classés en fonction de leur structure chimique ainsi que de leur domaine d'application, notamment dans des secteurs tels que le textile, le papier ou le cuir [3].

1.2 Structure des colorants organiques.

La structure chimique constitue un facteur déterminant dans les propriétés colorantes des composés organiques. En effet, selon leur domaine d'application, les colorants doivent satisfaire à plusieurs exigences afin d'assurer la durabilité et la stabilité de la coloration sur les supports traités[4].

2 . Groupement chromophore

Le chromophore est le groupement responsable de l'absorption de la lumière, Le chromophore constitue l'élément fondamental dans la structure des colorants, étant responsable de l'absorption de la lumière dans les domaines ultraviolet et visible , cette absorption résulte de la présence de systèmes électroniques conjugués au sein de la molécule, permettant des transitions électroniques qui sont à l'origine de la perception de la couleur[5].

Ainsi, le chromophore représente la partie structurale directement impliquée dans la génération de la couleur du composé, plus le système conjugué est étendu, plus l'absorption se déplace vers des longueurs d'onde élevées, ce qui influence la teinte observée.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

Dans le cas des colorants organiques, plusieurs types de chromophores sont particulièrement importants, parmi les plus répandus figurent les systèmes azoïques ($-N=N-$) tels que l'azobenzène, les structures à base de triphénylméthane, ainsi que les dérivés de l'anthraquinone, ces systèmes se distinguent par leur capacité à produire une large gamme de couleurs et à conférer aux molécules des propriétés optiques spécifiques, largement exploitées dans les applications industrielles .

3. Groupement auxochrome:

Les auxochromes sont des groupements fonctionnels qui, bien qu'ils ne soient pas directement responsables de la couleur, exercent une influence déterminante sur les propriétés optiques des colorants, leur rôle principal consiste à modifier et à renforcer l'absorption lumineuse du chromophore auquel ils sont associés[5].

En effet, la présence d'auxochromes dans la structure moléculaire entraîne généralement un déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées dans le spectre visible, ce phénomène est lié à une augmentation de la délocalisation électronique au sein du système conjugué, ce qui modifie les transitions électroniques et intensifie la couleur observée.

Par ailleurs, les auxochromes contribuent à améliorer l'intensité colorante et jouent un rôle essentiel dans la fixation du colorant sur le support, ils favorisent les interactions entre la molécule colorante et le substrat, notamment par des liaisons ioniques, hydrogène ou covalentes, selon la nature des fibres ou du matériau[5].

Lorsque le déplacement de l'absorption se fait vers des longueurs d'onde plus longues, correspondant à une diminution de la fréquence, on parle d'effet bathochrome, également appelé « effet rouge », ce phénomène traduit une intensification et une modification de la teinte du colorant, rendant son application plus efficace dans divers domaines industriels.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

Tableau I. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

Groupe chromophore	Groupe auxochrome
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)

4. Propriétés physico-chimiques des colorants.

Les propriétés physico-chimiques des colorants jouent un rôle fondamental dans leur comportement en solution, leur interaction avec les supports ainsi que leur devenir dans l'environnement, ces propriétés déterminent non seulement leur efficacité colorante, mais également leur stabilité et leur impact écologique.

Parmi les principales propriétés physico-chimiques des colorants, on distingue :

4.1. La solubilité

La solubilité des colorants dépend de leur structure chimique et de la présence de groupements fonctionnels hydrophiles tels que les sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) ou les carboxylates ($-\text{COO}^-$), les colorants solubles dans l'eau sont largement utilisés dans les procédés industriels, notamment dans la teinture textile, car ils assurent une meilleure diffusion dans les fibres [6].

4.2. La stabilité chimique

Les colorants doivent présenter une bonne résistance aux agents externes tels que la lumière, la chaleur, le pH et les agents oxydants ou réducteurs, cette stabilité conditionne la durabilité de la couleur sur les supports ainsi que leur persistance dans l'environnement [7].

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

4.3. Le pouvoir colorant (intensité)

Il dépend de la nature du chromophore et de l'étendue du système conjugué dans la molécule. Plus la conjugaison est importante, plus l'absorption de la lumière est efficace, ce qui se traduit par une couleur intense et stable.

4.4. L'affinité pour les substrats

Les colorants possèdent une capacité variable à se fixer sur différents supports (fibres textiles, papier, cuir), cette affinité dépend des interactions chimiques mises en jeu (liaisons ioniques, covalentes, hydrogène ou forces de Van der Waals) entre le colorant et le substrat .

4.5. La masse molaire et la structure moléculaire

La taille et la complexité de la molécule influencent sa diffusion, sa fixation et sa biodégradabilité, les colorants de masse molaire élevée sont généralement plus stables mais plus difficiles à éliminer dans les procédés de traitement des eaux.

4.6. Le comportement spectrophotométrique

Les colorants absorbent leur quantification par des techniques analytiques comme la spectrophotométrie UV-Visible, cette propriété est directement liée à la structure du chromophore.

4.7. La biodégradabilité et la toxicité

Certains colorants sont résistants à la dégradation biologique, ce qui entraîne leur accumulation dans l'environnement, d'autres peuvent présenter une toxicité élevée, notamment par la formation de sous-produits dangereux lors de leur décomposition .

5. Classification des colorants:

• Colorants azoïques.

Les colorants azoïques constituent une classe majeure de composés organiques largement utilisés dans l'industrie des colorants, leur caractéristique structurale essentielle réside dans la présence d'un groupement azoïque ($-N=N-$), qui établit une liaison entre deux noyaux aromatiques, généralement benzéniques, cette structure confère à la molécule un système conjugué étendu, favorisant l'absorption de la lumière dans le domaine visible et, par conséquent, l'apparition de couleurs variées[8].

Sur le plan chimique, la diversité des colorants azoïques provient des substitutions possibles sur les noyaux aromatiques, en effet, l'introduction de différents groupements fonctionnels, notamment des auxochromes tels que $-OH$, $-NH_2$ ou $-SO_3H$, permet de modifier la teinte,

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

l'intensité de la couleur ainsi que les propriétés de solubilité et d'affinité pour les supports, cette variabilité structurale explique la large gamme de couleurs obtenues, allant du jaune au rouge, en passant par l'orange et le brun.

D'un point de vue industriel, les colorants azoïques occupent une place prépondérante, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale des matières colorantes, leur succès s'explique par plusieurs avantages, notamment leur facilité de synthèse, leur coût relativement faible, ainsi que leur bonne stabilité chimique et leur pouvoir colorant élevé, ils sont principalement utilisés dans les secteurs du textile, du cuir, du papier, des plastiques et parfois dans les encres d'impression.

Cependant, malgré leurs performances, certains colorants azoïques soulèvent des préoccupations environnementales et sanitaires, en effet, sous certaines conditions, notamment en milieu réducteur, la liaison azoïque peut être rompue, conduisant à la formation d'amines aromatiques, dont certaines sont reconnues pour leur toxicité, voire leur caractère cancérogène.

Cette problématique a conduit à la mise en place de réglementations strictes dans plusieurs pays, limitant l'utilisation de certains composés azoïques, en particulier dans les produits en contact direct avec la peau.

Ainsi, les colorants azoïques illustrent à la fois l'efficacité des avancées en chimie organique appliquée et les défis liés à la gestion des risques environnementaux et sanitaires, ce qui en fait un domaine de recherche toujours actif et en constante évolution.

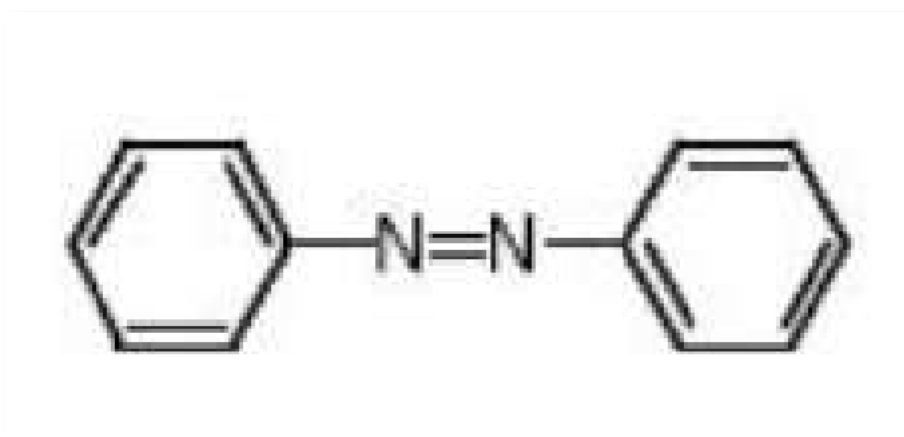


Figure I.1: Structure de colorant azoïque

. Colorants anthraquinoniques.

D'un point de vue commercial, ces colorants occupent une place importante, se situant immédiatement après les colorants azoïques en termes d'usage et de production. Ils sont

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

généralement dérivés de l'anthracène, et leur structure chimique repose essentiellement sur la présence d'un noyau quinonique, qui constitue le chromophore principal responsable de la coloration[9].

Ce noyau quinonique est caractérisé par un système conjugué étendu, favorisant l'absorption de la lumière dans le domaine visible, il peut être substitué par différents groupements fonctionnels, notamment des groupes hydroxyles ($-OH$) ou amino ($-NH_2$), qui jouent un rôle d'auxochromes, ces derniers modifient non seulement l'intensité et la teinte de la couleur, mais améliorent également les propriétés de solubilité et l'affinité du colorant pour les fibres ou les supports.

Grâce à cette structure, ces colorants présentent généralement une excellente stabilité chimique, une bonne résistance à la lumière ainsi qu'aux agents chimiques, ce qui explique leur utilisation fréquente dans des applications nécessitant une grande solidité des couleurs, comme dans l'industrie textile ou des matériaux.

Ainsi, la combinaison du noyau quinonique et des substituants auxochromes confère à ces colorants des propriétés optiques et physico-chimiques particulièrement recherchées, justifiant leur importance sur le plan industriel.

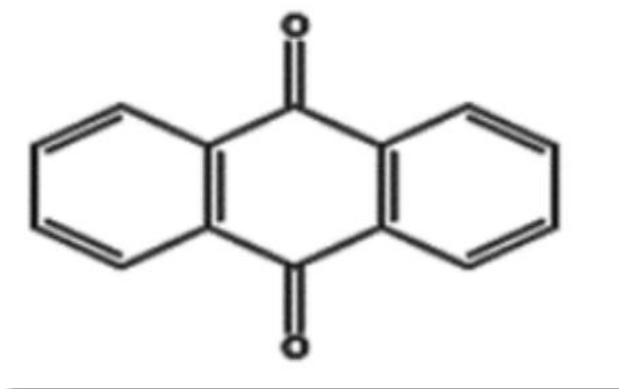


Figure I.2: Structure de colorant anthraquinonique

•Colorants cationiques, anioniques et non ioniques.

a. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides, également appelés colorants anioniques, se distinguent par leur solubilité élevée dans l'eau, due à la présence de groupements ionisables tels que les sulfonates ($-SO_3^-$) ou les carboxylates ($-COO^-$), cette propriété leur permet d'être utilisés en solution aqueuse, généralement dans des conditions légèrement acides.[10]

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

Ils sont principalement employés pour la teinture des fibres d'origine animale, notamment la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées telles que le nylon ou les polyamides, leur affinité pour ces supports repose sur des interactions électrostatiques : les groupements acides du colorant se lient aux groupements amino ($-NH_3^+$) présents dans la structure des fibres textiles.

Ce mécanisme de fixation, basé sur des liaisons ioniques, assure une bonne pénétration du colorant dans la fibre ainsi qu'une coloration relativement stable, toutefois, la solidité de la teinture peut varier en fonction des conditions de traitement, notamment du pH et de la température du bain de teinture.

b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques, ou colorants cationiques, sont constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau et une charge positive en solution. Cette nature cationique conditionne leur mode de fixation sur les fibres.

En effet, ils se lient principalement aux sites anioniques présents dans certains substrats textiles, par le biais d'interactions électrostatiques, historiquement, ces colorants étaient utilisés pour la teinture de la laine et de la soie, mais leur usage dans ces domaines a progressivement diminué en raison de leur solidité parfois limitée.[10]

Cependant, avec le développement des fibres synthétiques, en particulier les fibres acryliques, les colorants basiques ont connu un regain d'intérêt, ils permettent d'obtenir des teintes particulièrement vives, lumineuses et d'une bonne résistance, ce qui les rend très adaptés à ces nouveaux matériaux.

Ainsi, les colorants cationiques illustrent une adaptation des procédés de teinture aux évolutions des fibres textiles, mettant en évidence le lien étroit entre la nature chimique du colorant et celle du support à teindre.

6. Sources industrielles des colorants.

Les colorants utilisés à l'échelle industrielle proviennent de diverses sources, reflétant à la fois l'évolution historique de la chimie des colorants et les exigences technologiques contemporaines, on distingue principalement les colorants d'origine naturelle et ceux issus de la synthèse chimique, ces derniers dominant largement la production mondiale actuelle.

Historiquement, les colorants naturels constituaient la principale source de matières colorantes, ils étaient extraits de végétaux (racines, feuilles, fleurs, écorces), d'animaux (cochenille, mollusques) ou de certains minéraux.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

Bien que ces substances présentent l'avantage d'une biodégradabilité élevée, leur faible stabilité, leur coût de production élevé et la variabilité de leur composition ont conduit à une diminution progressive de leur utilisation dans l'industrie moderne .

Actuellement, la majorité des colorants industriels sont d'origine synthétique. Ils sont obtenus par des procédés de synthèse organique à partir de composés dérivés du pétrole, tels que le benzène, le toluène ou le naphthalène.

Cette voie de production permet d'obtenir des colorants présentant une grande diversité structurale, une stabilité élevée ainsi qu'un pouvoir colorant important.

Elle offre également un contrôle précis des propriétés physico-chimiques, ce qui répond aux exigences des différents secteurs industriels .[11]

Les principales industries consommatrices de colorants sont notamment l'industrie textile, qui représente le plus grand débouché, suivie par les industries du papier, du cuir, des plastiques, des peintures, des encres et de l'alimentaire, chaque secteur requiert des colorants aux propriétés spécifiques, adaptées à la nature du support et aux conditions d'utilisation.

Ainsi, les sources industrielles des colorants sont aujourd'hui dominées par la production synthétique, en raison de sa rentabilité, de sa flexibilité et de la diversité des applications qu'elle permet, même si les colorants naturels suscitent un regain d'intérêt dans une perspective de développement durable.

7. Impacts environnementaux et sanitaires.

L'utilisation des colorants, notamment à grande échelle industrielle, peut engendrer des effets néfastes aussi bien sur l'environnement que sur la santé humaine.

Ces impacts sont principalement liés à leur persistance dans les milieux naturels et à la toxicité de certains de leurs composants ou produits de dégradation.

•Impacts sur l'environnement

A. Eutrophisation

Les colorants, sous l'action des micro-organismes présents dans le milieu naturel, peuvent se dégrader en libérant des composés minéraux tels que les nitrates et les phosphates.

Lorsque ces éléments sont présents en excès, ils favorisent un phénomène d'eutrophisation.

Ce processus se traduit par une prolifération excessive des plantes aquatiques et des algues, perturbant ainsi l'équilibre écologique des milieux aquatiques, cette croissance anarchique entraîne une diminution de la pénétration de la lumière dans les couches profondes de l'eau, ce qui inhibe la photosynthèse.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

Par conséquent, une réduction significative de la teneur en oxygène dissous est observée, mettant en danger la faune aquatique, notamment les espèces piscicoles, et compromettant la qualité de l'eau destinée à la consommation.

B. Couleur, turbidité et odeur

Le rejet des colorants dans les eaux naturelles provoque une accumulation de matières organiques, entraînant des altérations physiques et organoleptiques des milieux aquatiques.

Cela se manifeste par l'apparition de colorations anormales, une augmentation de la turbidité ainsi que des odeurs désagréables.

Ces modifications favorisent également la prolifération bactérienne et la dégradation de la qualité de l'eau.

Selon Willmott et al., une coloration peut être détectée par l'œil humain à des concentrations aussi faibles que $5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui souligne l'impact visuel significatif de ces substances même à faible dose.

En outre, la présence de colorants réduit la transmission de la lumière dans l'eau, limitant ainsi l'activité photosynthétique des organismes aquatiques et perturbant les chaînes trophiques[9].

•Impacts sur la santé humaine

Les colorants, en particulier certains composés synthétiques, présentent des risques potentiels pour la santé humaine en raison de leur toxicité intrinsèque ou de leurs produits de transformation.

Ils peuvent exercer plusieurs effets délétères, parmi lesquels :

- Des effets mutagènes, en induisant des modifications du matériel génétique ;
- Une génotoxicité, affectant l'intégrité de l'ADN ;
- Un potentiel cancérigène, notamment avec l'apparition de cancers tels que ceux de la thyroïde.
- Le développement de tumeurs, en particulier au niveau des glandes surrénales.
- La présence de substances reconnues comme cancérigènes dans leur composition ou issues de leur dégradation.
- Des effets neurotoxiques, pouvant altérer le fonctionnement du système nerveux central.
- Une inhibition ou une perturbation de l'activité enzymatique.
- Une augmentation de la perméabilité intestinale, susceptible d'affecter les fonctions digestives et l'absorption des substances.

8. Méthodes conventionnelles de traitement.

•Physiques.

Le traitement physique constitue la première étape dans la chaîne de traitement des eaux usées. Il regroupe un ensemble d'opérations mécaniques ayant pour objectif principal de séparer les matières solides les plus grossières ainsi que les éléments susceptibles de perturber ou d'endommager les étapes de traitement ultérieures.[12]

Ce type de traitement permet notamment d'éliminer les déchets volumineux, les sables, les matières flottantes et les corps gras, contribuant ainsi à protéger les installations et à améliorer l'efficacité des procédés suivants.

Il comprend généralement les opérations suivantes :

Le dégrillage : cette opération consiste à retenir les déchets solides de grande taille

– (plastiques, chiffons, branches, etc.) à l'aide de grilles ou de tamis, afin d'éviter

l'obstruction ou la détérioration des équipements en aval.

Le dessablage : il permet de séparer les particules minérales lourdes, telles que les sables

– et les graviers, par décantation sous l'effet de la gravité. Cette étape prévient l'abrasion des installations et limite l'accumulation de dépôts dans les canalisations.

Le déshuilage (ou dégraissage) : cette opération vise à éliminer les matières grasses et

– les huiles présentes à la surface de l'eau, généralement par flottation. Ces substances, si elles ne sont pas retirées, peuvent perturber les traitements biologiques ultérieurs en formant des films empêchant les échanges gazeux.

• Chimiques.

Cette étape constitue une phase intermédiaire entre le prétraitement (notamment le déshuilage) et le traitement biologique des eaux usées.

Elle vise à améliorer la qualité de l'eau en éliminant des polluants qui ne peuvent pas être séparés efficacement par les seuls procédés physiques.

Le traitement physico-chimique repose généralement sur l'ajout de réactifs, tels que des agents coagulants et flocculants, qui permettent de destabiliser les particules fines et de favoriser leur agglomération en flocs plus volumineux, facilement séparables par décantation ou filtration.

Cette étape est particulièrement adaptée au traitement des effluents contenant encore :[12]
des matières colloïdales ou des particules en suspension difficilement décantables .

– des métaux, présents sous forme dissoute ou en suspension.

– certains composés spécifiques, tels que les sulfures.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

– Le processus de coagulation-floculation permet ainsi de transformer des substances initialement dispersées et stables en agrégats plus lourds, facilitant leur élimination. Il contribue également à réduire la turbidité, la charge polluante et parfois la toxicité des eaux usées avant leur passage à l'étape biologique.

- **Biologiques**

Les traitements biologiques reposent sur la reproduction des mécanismes naturels d'autoépuration observés dans les milieux aquatiques.

L'autoépuration correspond à l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques par lesquels un écosystème aquatique est capable de restaurer sa qualité initiale après une perturbation ou une pollution.

Dans ce cadre, le traitement biologique constitue une étape essentielle dans la chaîne de traitement des eaux usées, son objectif principal est l'élimination des matières organiques biodégradables, grâce à l'action de micro-organismes qui utilisent ces substances comme source de nutriments et d'énergie.

Ce processus conduit ainsi à une transformation de la matière organique en composés plus simples et moins polluants.

L'épuration biologique s'effectue sous l'action conjointe de différentes communautés microbiennes naturellement présentes ou introduites dans le milieu. Elle reproduit, de manière contrôlée, les phénomènes d'autoépuration des eaux de surface.

Ce processus implique notamment des réactions biologiques se déroulant dans la couche supérieure de l'eau, ainsi que la sédimentation des particules en suspension vers le fond des bassins.

Grâce à ces mécanismes, une part importante de la pollution organique peut être éliminée, atteignant jusqu'à environ 90 % de la demande chimique en oxygène (DCO) et 99 % de la demande biologique en oxygène (DBO).[13]

Par ailleurs, certains micro-organismes se distinguent par leur forte capacité métabolique à dégrader et transformer les composés organiques biodégradables, leur croissance rapide et leur activité biochimique en font des agents épurateurs particulièrement efficaces, ces micro-organismes, essentiellement constitués de bactéries et de protozoaires, forment une microfaune spécialisée permettant une dégradation optimale de la pollution.

Ainsi, le traitement biologique peut être considéré comme la reconstitution d'un écosystème simplifié et contrôlé, dans lequel les conditions environnementales (oxygénation,

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

température, pH, nutriments) sont optimisées afin de favoriser la prolifération des micro-organismes et d'exploiter leurs capacités épuratrices.

L'objectif est donc de créer un milieu favorable à leur activité afin d'atteindre les performances souhaitées en matière de dépollution des eaux.

9. Limites des méthodes classiques.

Malgré leur large utilisation dans le traitement des eaux usées, les méthodes classiques (physiques, physico-chimiques et biologiques) présentent plusieurs limites qui restreignent leur efficacité face à certains polluants, notamment les composés organiques réfractaires tels que les colorants.

Tout d'abord, les traitements biologiques, bien qu'efficaces pour l'élimination de la matière organique biodégradable, montrent une faible performance vis-à-vis des composés non biodégradables ou toxiques.

Certains colorants, en particulier les colorants azoïques, résistent à la dégradation microbienne et peuvent même inhiber l'activité des micro-organismes [14].

Par ailleurs, les procédés physico-chimiques, tels que la coagulation-floculation, permettent essentiellement un transfert de pollution plutôt qu'une élimination définitive.

En effet, ces techniques génèrent des boues secondaires souvent chargées en substances toxiques, dont le traitement et l'élimination posent des problèmes environnementaux et économiques importants[14].

En outre, les méthodes physiques, comme la filtration ou l'adsorption, peuvent être coûteuses et nécessitent des opérations de régénération ou de remplacement des matériaux utilisés, leur efficacité dépend fortement des conditions opératoires et de la nature des polluants présents.[15]

De plus, certaines techniques classiques sont limitées par leur incapacité à éliminer complètement les métaux lourds dissous ou les composés toxiques à faible concentration, elles peuvent également entraîner une consommation élevée de réactifs chimiques et d'énergie, ce qui augmente les coûts d'exploitation.

Ainsi, bien que les méthodes classiques constituent une base essentielle dans le traitement des eaux usées, leurs limites face aux polluants persistants ont conduit au développement de techniques plus avancées, telles que les procédés d'oxydation avancée ou les technologies membranaires, visant une élimination plus complète et durable des contaminants

Références bibliographiques

- [1] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, et C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, 2^eéd. in Formation. Nantes: Cultures et techniques, 1993.
- [2] F. Benamraoui, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, université de SETIF.
- [3] « Brevet APG-RCC: PCT/FR99/00748 du 31 mars 1999 »
- [4] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, et R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Rev. Sci. L'eau, vol. 24, no3, p. 209-238, nov. 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [5] « The PT Dye Molecular Structure and its Chromophoric Luminescence Mechanism ».
Consultée: 18 avril 2026. [En ligne]. Disponible sur:
<https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn105/idn105.htm>
- [6] H. Langhals, « Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger. », Angew. Chem. Int. Ed., vol. 43, no40, p. 5291-5292, oct. 2004, doi: 10.1002/anie.200385122.
- [7] K. Hunger, Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [8] H. CHENINI, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2017.
- [9] N. BOUANIMBA, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [10] F. P. Vandeseer, « Anaerobic azo dye reduction », Thèse de Doctorat, Wageningen University, Pays-Bas, 2002.

Chapitre I: Les colorants organiques et la pollution de l'eau

[11] « Chemistry of Dyes and Pigments », in An Introduction to Textile Coloration, Chichester,

UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017, p. 107-142. doi: 10.1002/9781119121619.ch3.

[12] Y. S et N. B, « Proposition d'un procédé de traitement des eaux de purge au niveau du Terminal Marin de BEJAIA », Memoire de magister, IAP, 2008.

[13] B. Oum Elkheir, « Etude comparative de plusieurs procédés d'épuration des eaux usées sous un climat aride (cas de la région de Touggourt et de Ouargla) », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, OUARGLA, 2023.

[14] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, et P. Nigam, « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », Bioresour. Technol., vol. 77, no3, p. 247-255, mai 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.

[15] R. V. Kandisa et N. Saibaba Kv, « Dye Removal by Adsorption: A Review », J. Bioremediation Biodegrad., vol. 07, no06, 2016, doi: 10.4172/2155-6199.1000371.

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

Introduction du chapitre

Le deuxième chapitre explique les nanotechnologies de manière détaillée et des matériaux nanostructurés, un domaine scientifique moderne qui a ouvert de vastes perspectives pour le développement de solutions innovantes dans divers secteurs industriels et environnementaux. Grâce à leurs dimensions nanométriques et à leurs propriétés physico-chimiques uniques, les nanomatériaux présentent des performances élevées, ce qui en fait des outils prometteurs pour le traitement des eaux usées.

Le chapitre insiste aussi sur en lumière les caractéristiques distinctives des matériaux nanométriques, telles que leur grande surface spécifique, leur forte réactivité chimique et leurs propriétés optiques, électriques et catalytiques améliorées par rapport aux matériaux conventionnels. Ces propriétés contribuent significativement à l'amélioration des procédés d'élimination des polluants et à l'augmentation de l'efficacité du traitement des eaux usées. Cette étude commence par un aperçu des nanotechnologies, définissant le domaine et retraçant son développement historique, ainsi que par l'identification des différents types et formes de nanomatériaux et de leurs diverses propriétés structurales.

Cette partie traitera ensuite les nanomatériaux les plus importants utilisés dans le traitement de l'eau, en particulier les nanoparticules métalliques et les oxydes métalliques semi-conducteurs utilisés dans les procédés de photocatalyse hétérogène, en soulignant leur rôle efficace dans la dégradation des polluants organiques et des colorants industriels.

Enfin, ce chapitre aborde les principaux avantages des nanomatériaux, tels que leur haute efficacité et leur réutilisabilité, ainsi que certains défis et limitations liés à leur coût, leur stabilité et leurs impacts potentiels sur l'environnement et la santé. À travers cette analyse, le chapitre souligne l'importance des nanotechnologies dans le développement de technologies modernes et efficaces pour la protection de l'environnement et le traitement des eaux usées.

1. Généralités sur les nanotechnologies.

1.1.Définition de la nanotechnologie

La nanotechnologie renvoie à un champ scientifique et technique qui s'intéresse à la manipulation de la matière à une échelle extrêmement réduite, dite nanométrique. Le préfixe nano désigne une unité de mesure équivalente à un milliardième de mètre (10^{-9} m), soit environ un millionième de millimètre. À cette dimension, les structures sont invisibles à l'œil nu et nécessitent des instruments spécialisés, comme les microscopes électroniques, pour être observées et étudiées.

Dans cette perspective, la nanotechnologie peut être définie comme l'ensemble des sciences et des techniques visant à comprendre, contrôler et transformer la matière à l'échelle des atomes et des molécules, dans le but de concevoir de nouveaux matériaux, dispositifs ou systèmes aux propriétés innovantes. À cette échelle, les propriétés physiques, chimiques et biologiques de la matière changent de manière significative, ce qui ouvre la voie à des applications variées dans des domaines tels que la médecine (nanomédicaments), l'électronique (composants miniaturisés), l'énergie ou encore l'environnement[1].

Sur le plan historique, l'idée fondatrice de la nanotechnologie est souvent attribuée au physicien américain Richard Feynman, qui, lors de sa célèbre conférence intitulée "There's Plenty of Room at the Bottom" prononcée en 1959 devant l'American Physical Society, a évoqué la possibilité de manipuler la matière à l'échelle atomique. Il y soulignait que l'espace à l'intérieur de l'atome offre un potentiel immense pour le développement de nouvelles technologies. Bien que ses idées n'aient pas été immédiatement exploitées, elles constituent aujourd'hui l'un des fondements théoriques majeurs de ce domaine.

Ainsi, la nanotechnologie apparaît comme une révolution scientifique contemporaine, reposant sur la maîtrise de l'infiniment petit pour produire des innovations aux impacts considérables dans la vie quotidienne et les systèmes industriels.

1.2.Histoire de la nanotechnologie

L'histoire de la nanotechnologie, en tant que domaine scientifique structuré, est relativement récente, mais ses racines pratiques remontent à des périodes très anciennes. En effet, certaines techniques artisanales utilisées par les civilisations anciennes comme la fabrication de l'acier ou la vulcanisation du caoutchouc impliquaient déjà, de manière empirique, une manipulation de la matière à des échelles fines proches du nanométrique, bien que ces procédés ne reposent pas encore sur une compréhension scientifique formalisée.

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

Sur le plan théorique, l'émergence des idées fondatrices peut être partiellement reliée aux travaux du physicien James Clerk Maxwell en 1867, notamment à travers son célèbre concept du « démon de Maxwell », qui introduit une réflexion sur le contrôle des particules à l'échelle microscopique.[2]

Bien que cette contribution ne constitue pas une formulation directe de la nanotechnologie, elle participe à l'élaboration d'une pensée scientifique orientée vers la maîtrise des phénomènes à très petite échelle.

Cependant, la véritable impulsion conceptuelle de la nanotechnologie est généralement attribuée au physicien Richard Feynman. Lors de sa conférence historique prononcée le 29 décembre 1959 devant l'American Physical Society en Californie, intitulée "There's Plenty of Room at the Bottom", il envisagea la possibilité de manipuler et d'organiser les atomes individuellement afin de concevoir des structures nouvelles. Il y décrit notamment des perspectives révolutionnaires, telles que la miniaturisation extrême des dispositifs et le développement d'outils capables d'intervenir à l'échelle moléculaire, ouvrant ainsi la voie aux applications futures, notamment en médecine.

Le terme « nanotechnologie » lui-même a été introduit pour la première fois en 1974 par le chercheur japonais Norio Taniguchi de l'Université des sciences de Tokyo. Il définissait alors cette discipline comme « la manipulation, la séparation, l'assemblage et la déformation des matériaux à l'échelle d'un atome ou d'une molécule ». Cette définition initiale mettait l'accent sur les procédés de fabrication de haute précision.

Depuis lors, le concept de nanotechnologie s'est progressivement élargi pour inclure l'étude et la manipulation de structures dont la taille peut atteindre jusqu'à 100 nanomètres. Cette extension reflète l'évolution des connaissances scientifiques et des capacités technologiques, notamment avec le développement d'instruments avancés permettant d'observer et de manipuler la matière à l'échelle atomique.

Ainsi, l'histoire de la nanotechnologie illustre une transition progressive : d'une utilisation empirique de phénomènes à petite échelle vers une discipline scientifique rigoureuse, fondée sur la compréhension et le contrôle précis de la matière au niveau atomique et moléculaire, avec des applications majeures dans de nombreux domaines contemporains.

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

1.3. Dimensions des nanomatériaux

La classification des nanomatériaux repose sur le nombre de dimensions qui se situent à l'échelle nanométrique (inférieure à 100 nm). Cette approche est fondamentale en Nanotechnologie, car elle permet de comprendre les propriétés physiques et fonctionnelles spécifiques de chaque catégorie.

On distingue ainsi trois grandes classes :

1. Les matériaux unidimensionnels (1D) : Dans cette catégorie, une seule dimension est nanométrique, tandis que les deux autres restent macroscopiques ou micrométriques. Ces matériaux se présentent généralement sous forme de films minces ou de couches superficielles. Leur épaisseur est de l'ordre du nanomètre, ce qui leur confère des propriétés particulières, notamment en optique et en électronique (effets de surface dominants, confinement quantique partiel).

2. Les matériaux bidimensionnels (2D) : Les matériaux 2D possèdent deux dimensions à l'échelle nanométrique, la troisième étant plus grande. Ils se présentent souvent sous forme de nanofils ou nanotubes, où le diamètre est nanométrique alors que la longueur peut être beaucoup plus importante. Ces structures présentent des propriétés mécaniques et électriques remarquables, largement exploitées en nanoélectronique et en nanophotonique.

3. Les matériaux tridimensionnels (3D) : Dans ce cas, les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Il s'agit de nanoparticules ou de structures entièrement confinées à l'échelle nanométrique. Ces matériaux présentent des propriétés très spécifiques liées au confinement total des électrons, ce qui influence fortement leurs caractéristiques optiques, magnétiques et chimiques.

En résumé, cette classification dimensionnelle permet de mettre en évidence que la réduction des dimensions à l'échelle nanométrique modifie profondément le comportement de la matière, ce qui constitue l'un des fondements théoriques et expérimentaux majeurs de la Nanotechnologie.

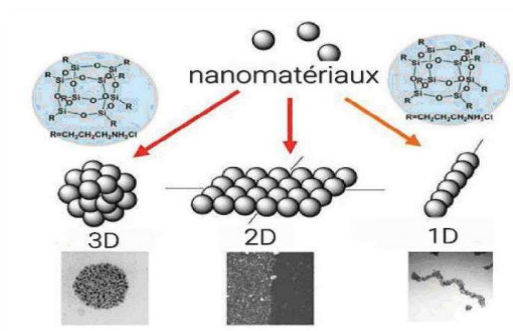


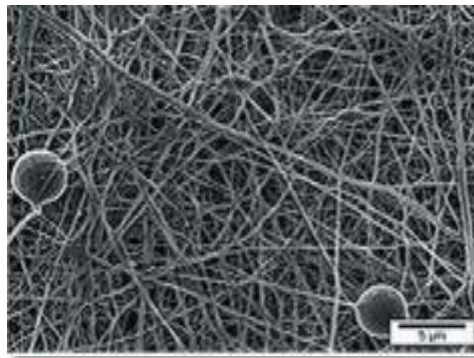
figure II .1: La division des nanomatériaux en termes de dimensions.

1.4. Formes de nanomatériaux

Lors de la fabrication des nanomatériaux, les caractéristiques finales dépendent fortement de plusieurs paramètres, notamment la composition physique et la concentration chimique des matières premières. Ces facteurs influencent directement la structure, la taille, la forme ainsi que les propriétés des nanomatériaux obtenus. Ainsi, le contrôle précis des conditions de synthèse permet d'obtenir différentes formes (nanoparticules, nanotubes, nanofils, etc.) présentant des propriétés spécifiques adaptées aux applications visées.

- **Nanofils**

Les nanofils sont des structures unidimensionnelles (voir figure 1.7), caractérisées par un diamètre extrêmement faible, généralement inférieur à un nanomètre, et une longueur variable. Leur rapport longueur/diamètre est très élevé, pouvant dépasser 1000. Contrairement aux fils classiques tridimensionnels, ils se distinguent par des propriétés remarquables, notamment une conductivité électrique particulièrement élevée.



La figure II. 2: Nanofils

- **Nanotubes.**

Les nanotubes sont des structures nanométriques dont les dimensions respectent l'échelle caractéristique de la nanotechnologie, comprise entre 1 et 100 nanomètres. Ainsi, les matériaux utilisés dans leur fabrication sont organisés sous forme de structures tubulaires dont le diamètre n'excède généralement pas 100 nanomètres, tout en pouvant présenter une longueur beaucoup plus importante. Cette configuration leur confère des propriétés physiques et chimiques particulières, notamment une grande résistance mécanique et une conductivité élevée.

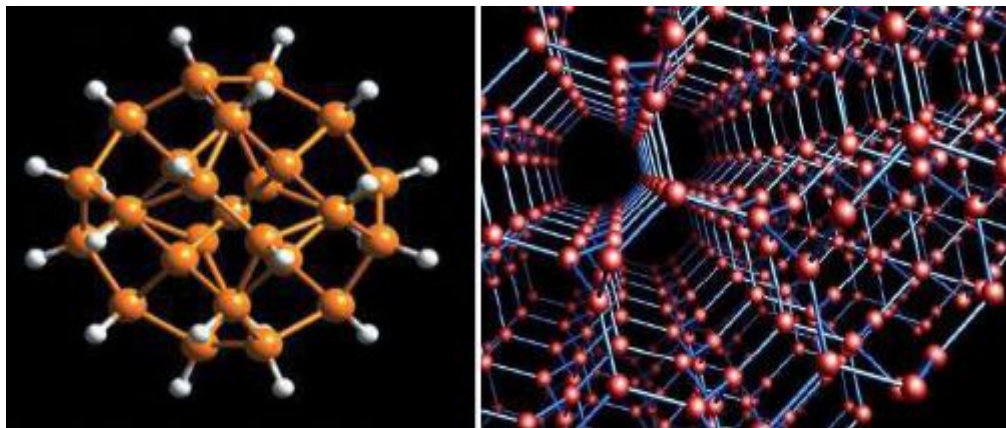
Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés



La figure II. 3: Les nanotubes

- **Nanoparticules**

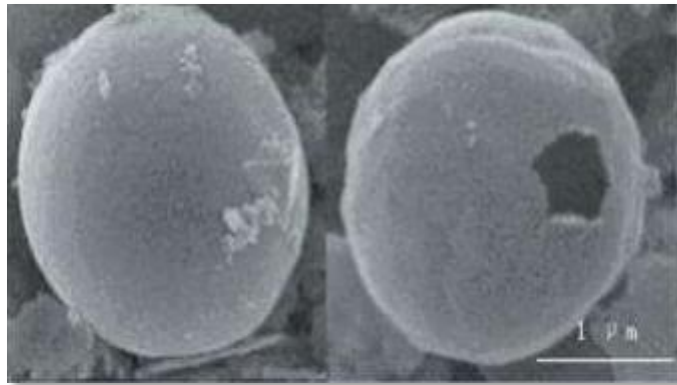
En nanotechnologie, une particule est définie comme la plus petite unité capable de conserver les propriétés chimiques et physiques d'un matériau à l'état massif. Les nanoparticules, quant à elles, se caractérisent par des dimensions comprises entre 1 et 100 nanomètres, ce qui leur confère des propriétés spécifiques différentes de celles du matériau à grande échelle, en raison notamment des effets de surface et des phénomènes quantiques.



La figure II. 4: Nanoparticules

- **Nanobilles**

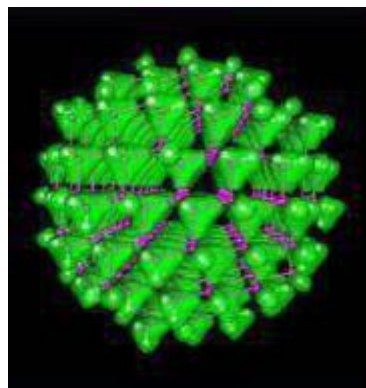
Les nanobilles (ou nanosphères) sont des structures nanométriques appartenant à la famille des fullerènes, tels que le C60, mais s'en distinguent par leur organisation en couches concentriques multiples. Contrairement au fullerène classique, elles ne possèdent pas un seul cœur central bien défini, mais présentent une structure en « pelures d'oignon », ce qui leur vaut l'appellation de bucky onions. Leur diamètre peut varier et atteindre, dans certains cas, des dimensions supérieures à 500 nanomètres.



La figure II.5: Les nanobilles

- **Points quantiques**

Les points quantiques sont des nanoparticules semi-conductrices tridimensionnelles, dont la taille est généralement comprise entre 2 et 10 nanomètres. À cette échelle, ils présentent des propriétés optiques et électroniques particulières, notamment liées au confinement quantique. Par exemple, lorsque leur diamètre est d'environ 10 nanomètres, il est possible d'aligner près de trois millions de points quantiques sur une longueur équivalente à la largeur d'un pouce humain, ce qui illustre leur dimension extrêmement réduite.



La figure II. 6: Points quantiques

- **Le fullerène**

Le fullerène est une nanoparticule constituée exclusivement d'atomes de carbone organisés en réseau. Sa structure est comparable à celle du graphite, mais elle s'en distingue par la présence, en plus des hexagones, de pentagones (et parfois d'autres polygones), ce qui entraîne la courbure des feuillets de carbone. Cette configuration permet la formation de structures fermées, telles que des sphères ou des cylindres, dotées de propriétés physiques et chimiques spécifiques.



La figure II.7: Le fullerène

2. Propriétés spécifiques des matériaux nanométriques.

- **Surface spécifique élevée.**

La grande surface spécifique des nanoparticules constitue une propriété fondamentale, étroitement liée à leur réactivité chimique, leur solubilité ainsi qu'à leurs performances lors du frittage. Elle joue également un rôle essentiel dans les processus de transfert de masse et de chaleur entre les particules et leur environnement.

Par ailleurs, dans le domaine nanométrique, la structure cristalline des particules peut évoluer en fonction de leur taille. Ce phénomène s'explique notamment par les contraintes internes générées par la tension superficielle, qui exerce une pression de compression sur les particules. Ainsi, la taille critique influençant la structure cristalline ainsi que les effets de taille varient selon la nature des matériaux concernés.[3]

- **Propriétés optiques.**

Les nanomatériaux, notamment ceux de nature semi-conductrice et métallique ainsi que les nanocomposites, présentent des propriétés optiques particulièrement remarquables. En raison de leurs dimensions nanométriques, ils peuvent manifester des phénomènes tels que l'absorption linéaire, la photoluminescence et une émission optique amplifiée (Kumbhakar et al., 2014). Ces effets sont directement liés aux effets de confinement quantique et à l'augmentation du rapport surface/volume.[4]

Par ailleurs, certaines nanoparticules, en fonction de leur composition intrinsèque, présentent une forte capacité d'absorption dans le domaine ultraviolet. C'est le cas, par exemple, des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2), largement utilisées dans les crèmes solaires pour leur efficacité à bloquer les rayons UV.

D'autres nanoparticules peuvent également être fluorescentes, ce qui les rend utiles dans des applications de marquage, d'imagerie et de détection biologique.

- **Activité catalytique.**

La très petite taille des nanoparticules (5–100 nm) contribue de manière significative à l'augmentation de la réactivité des matériaux, principalement en raison de leur très grande surface spécifique. La diminution de la taille entraîne en effet une augmentation du rapport surface/volume, ce qui constitue un facteur déterminant pour l'amélioration des propriétés catalytiques. Cette caractéristique fait des nanoparticules des candidats particulièrement prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène.

À titre d'exemple, des nanoparticules d'or d'environ 3 nm de diamètre présentent une forte activité catalytique pour l'oxydation du monoxyde de carbone (CO), alors que cette activité devient négligeable pour des tailles supérieures à 10 nm. Ces observations ont encouragé de nombreuses études visant à comprendre l'influence de la taille des nanoparticules sur leur performance catalytique.

De même, l'oxydation catalytique du CO par des nanoparticules de ruthénium augmente avec la taille des particules, dans la gamme de 2 à 6 nm de diamètre. Il convient toutefois de souligner que la réactivité catalytique ne dépend pas uniquement de la taille, mais également d'autres paramètres tels que la forme, la composition chimique ou encore l'état d'oxydation des nanoparticules, qui jouent tous un rôle déterminant dans leurs performances (réf. [51]).

3. Nanomatériaux utilisés dans le traitement des eaux.

La nanotechnologie propose de nouveaux nanomatériaux prometteurs pour le traitement des eaux de surface, des eaux souterraines, des eaux usées ainsi que d'autres milieux environnementaux contaminés. Ces pollutions peuvent être liées à la présence d'ions métalliques toxiques, de composés organiques et inorganiques, ainsi que de micro-organismes pathogènes. En raison de leur forte réactivité et de leurs propriétés spécifiques face à des polluants difficiles à éliminer, de nombreux nanomatériaux font actuellement l'objet de recherches et de développements intensifs dans le domaine de la dépollution de l'eau et de la réhabilitation des sites contaminés[5].

Par ailleurs, la nanotechnologie est considérée comme une approche plus efficace que les systèmes de traitement conventionnels, notamment pour l'élimination de contaminants tels que les bactéries, les virus et les métaux lourds. Cette performance accrue s'explique principalement par la très grande surface spécifique des nanomatériaux, qui favorise l'augmentation des processus de dissolution, de réactivité chimique et de sorption des polluants[6].

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

- **Dépollution de l'environnement**

La nanoremédiation désigne l'utilisation de nanoparticules pour la dépollution et la restauration des milieux environnementaux contaminés. Cette approche a été principalement développée et appliquée au traitement des eaux souterraines, bien que des recherches importantes soient également menées dans le domaine du traitement des eaux usées [17].

Par ailleurs, la nanoremédiation a aussi été expérimentée pour la décontamination des sols et des sédiments, ce qui montre son potentiel d'application dans différents compartiments de l'environnement.

Il s'agit d'un domaine émergent : dès 2009, des technologies de nanoremédiation avaient déjà été mises en œuvre sur au moins 44 sites de dépollution à travers le monde, avec une utilisation majoritairement concentrée aux États-Unis [7][8]. Le principe de la nanoremédiation repose sur la mise en contact direct des nanoparticules avec les contaminants ciblés, dans des conditions favorisant leur détoxification ou leur immobilisation. Ce procédé peut être réalisé soit par des techniques de pompage et traitement, soit par des applications in situ, directement sur le site contaminé [5].

- **Filtration de l'eau**

La nanofiltration est un procédé récent de filtration membranaire, généralement utilisé pour le traitement d'eaux faiblement chargées en solides dissous, telles que les eaux de surface et les eaux souterraines douces. Elle permet notamment l'adoucissement de l'eau par élimination des cations polyvalents, ainsi que l'élimination de précurseurs de sous-produits de désinfection, comme les matières organiques naturelles et synthétiques.

Ce procédé est également de plus en plus employé dans l'industrie agroalimentaire, en particulier dans le secteur laitier, où il permet à la fois la concentration des produits et une déminéralisation partielle, notamment des ions monovalents.

Les membranes utilisées en nanofiltration peuvent être fabriquées à partir de matériaux tels que le polyéthylène téréphtalate et sont appelées membranes de type track-etch. Ce terme fait référence à leur mode de fabrication : le film polymère est bombardé par des particules à haute énergie, créant des traces latentes. Ces traces sont ensuite développées chimiquement afin de former des pores contrôlés dans la membrane.

D'autres types de membranes, comme celles en métal, notamment les membranes d'alumine, sont obtenues par croissance électrochimique d'une fine couche d'oxyde d'aluminium à partir d'aluminium métallique, généralement en milieu acide.

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

Enfin, plusieurs dispositifs de traitement de l'eau intégrant des nanotechnologies sont déjà commercialisés, tandis que d'autres sont encore en phase de développement. Des études récentes ont également montré que les méthodes de séparation utilisant des membranes nanostructurées à faible coût sont efficaces pour la production d'eau potable [9].

- **Nanotechnologie pour désinfecter l'eau**

La nanotechnologie constitue une approche alternative prometteuse pour la désinfection de l'eau, notamment face à l'augmentation des besoins en eau potable liée à la croissance démographique, à la raréfaction des ressources en eau propre et à l'apparition de nouveaux polluants.

Dans ce contexte, la nanotechnologie antimicrobienne a été développée, mettant en évidence les propriétés biocides de plusieurs nanomatériaux. Ces derniers agissent selon différents mécanismes, dont la production photocatalytique d'espèces réactives de l'oxygène. Ces espèces chimiques sont capables d'endommager les composants cellulaires des micro-organismes ainsi que les structures virales, entraînant ainsi leur inactivation ou leur destruction[9].

4. Avantages et limites des nanomatériaux.

La nanotechnologie présente aujourd'hui des avantages majeurs qui touchent de nombreux secteurs scientifiques, industriels et sociaux. Elle constitue un domaine clé de l'Nanotechnologie, car elle permet de modifier la matière à l'échelle nanométrique afin d'obtenir des propriétés nouvelles et améliorées.

Tout d'abord, l'un des principaux avantages réside dans sa capacité à optimiser les performances des matériaux. En agissant sur leur structure à une échelle extrêmement réduite, il devient possible de produire des matériaux plus légers, plus résistants et plus durables. Cette amélioration des propriétés mécaniques et physiques est particulièrement importante dans les industries aéronautique, automobile et électronique.

Ensuite, la nanotechnologie joue un rôle fondamental dans le domaine de la médecine et de la santé, où elle permet le développement de systèmes innovants tels que les nanomédicaments, capables de cibler précisément les cellules malades, réduisant ainsi les effets secondaires des traitements. Elle contribue également à l'amélioration des techniques de diagnostic et d'imagerie médicale[10].

Dans le secteur de l'énergie et de l'environnement, les applications sont également importantes. Les nanomatériaux permettent par exemple de concevoir des batteries plus

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

performantes, des panneaux solaires plus efficaces, ainsi que des systèmes de filtration de l'eau capables d'éliminer des particules très fines et des polluants.

Par ailleurs, dans les technologies de l'information et de la communication, la nanotechnologie a permis la miniaturisation des composants électroniques, rendant possible la fabrication de dispositifs plus rapides, plus puissants et moins énergivores.

Un autre avantage essentiel concerne le développement de revêtements nanostructurés utilisés dans de nombreux produits du quotidien. Par exemple, les nanofilms appliqués sur les écrans d'ordinateurs, les lunettes, les caméras ou les fenêtres peuvent leur conférer des propriétés spécifiques telles que l'anti-reflet, l'imperméabilité, la résistance aux rayons ultraviolets et infrarouges, la protection contre les rayures ou encore la conductivité électrique[10].

Ainsi, la nanotechnologie représente une avancée scientifique majeure, car elle permet non seulement d'améliorer les performances des matériaux existants, mais aussi de créer de nouvelles applications innovantes qui transforment profondément la vie quotidienne et les systèmes industriels modernes.

Chapitre II : Nanotechnologies et matériaux nanostructurés

Conclusion du chapitre

Donc, ce chapitre étudie les nanotechnologies et les matériaux nanostructurés de manière simple. Il montre leurs principales propriétés et leur importance dans le traitement des eaux usées. Il explique aussi que ces matériaux sont efficaces pour éliminer les polluants, mais qu'il existe encore des limites et des défis pour leur utilisation à large échelle

Références bibliographiques

- [1] E. DrexlerK et M. M, « Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology Garden City », *N Anchor Press.*, 1986.
- [2] Aumsri, « History Of Nanotechnology », *Creat. Sulekha*, 2007.
- [3] H. Yaghoubian, S. Jahani, H. Beitollahi, S. Tajik, R. Hosseinzadeh, et P. Biparva, « Voltammetric Determination of Droxidopa in the Presence of Tryptophan Using a Nanostructured Base Electrochemical Sensor », *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 2, p. 109-117, juin 2019, doi: 10.33961/JECST.2018.9.2.109.
- [4] Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail. (A.F.S.S.E.T.), « Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement », 2006.
- [5] B. Karn, T. Kuiken, et M. Otto, « Nanotechnology and *in Situ* Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks », *Environ. Health Perspect.*, vol. 117, n° 12, p. 1813-1831, déc. 2009, doi: 10.1289/ehp.0900793.
- [6] A. K. Goyal, E. S. Johal, et G. Rath, « Nanotechnology for Water Treatment », *Curr. Nanosci.*, vol. 7, n° 4, p. 640-654, août 2011, doi: 10.2174/157341311796196772.
- [7] P. Apel, I. Blonskaya, S. Dmitriev, O. Orellovitch, et B. Sartowska, « Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the “paradoxical” pore shape », *J. Membr. Sci.*, vol. 282, n° 1-2, p. 393-400, oct. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.05.045.
- [8] C. Feuer, « Nanotechnology and Construction », *elsoch*, 2006.
- [9] T. Hillie et M. Hlophe, « Nanotechnology and the challenge of clean water », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 11, p. 663-664, nov. 2007, doi: 10.1038/nnano.2007.350.
- [10] S. Joga et V. P. B. Koyyala, « Nanotechnology in Oncology », *Indian J. Med. Paediatr. Oncol.*, vol. 42, n° 01, p. 093-095, mars 2021, doi: 10.1055/s-0041-17297227.

Chapitre III : Technique de caractéristiques

Introduction du chapitre

Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et optiques utilisées pour l'étude des matériaux nanostructurés, afin de mieux comprendre leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Ces méthodes jouent un rôle essentiel dans l'identification et l'analyse des caractéristiques fondamentales des matériaux. Tout d'abord, la diffraction des rayons X (XRD) est abordée comme une technique incontournable permettant de déterminer la structure cristalline des matériaux ainsi que certains paramètres cristallographiques importants. Le principe de fonctionnement de cette méthode est également présenté, ainsi que l'appareillage utilisé, notamment le diffractomètre à rayons X (DRX).

En second lieu, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est décrite comme une technique permettant d'identifier les liaisons chimiques et les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon, offrant ainsi des informations précises sur la composition chimique des matériaux.

Par ailleurs, le microscope électronique à balayage (SEM) est utilisé pour étudier la morphologie de surface des échantillons, en fournissant des images détaillées de la structure et de la distribution des particules.

Enfin, les propriétés optiques sont analysées à travers la spectroscopie UV-Visible, qui permet d'étudier le comportement d'absorption des matériaux. Cette section inclut également la détermination du coefficient d'absorption ainsi que l'estimation de l'énergie de la bande interdite (E_g), paramètre fondamental pour comprendre les applications des matériaux nanostructurés.

1. Diffraction des rayons X(XRD)

1.1.Principe (Méthode)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la cristallinité de la structure ainsi que l'orientation cristallographique. Les résultats des analyses se présentent sous forme de spectre appelé spectre de diffraction des rayons X. Cette mesure produit un diffractogramme montrant l'intensité détectée en fonction de l'angle 2θ . Pour un échantillon cristallin un ou plusieurs pics sont observés dans le diffractogramme. En analysant les positions relatives et les intensités de chaque pic, et en les comparant à des tables, il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. La connaissance du groupe d'espace du réseau, couplée à la loi de Bragg, révèle à quel plan (hkl) correspond chaque pic [1]. Les pics du spectre sont comparés avec ceux de références cataloguées dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committee for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [2]

L'échantillon à analyser est introduit dans le diffractomètre et un faisceau de rayon X est envoyé sur l'échantillon sous un angle θ pour que la diffraction des photons X soit une entité mesurable. L'interaction entre le rayonnement envoyé et la matière donne lieu à un rayonnement diffus de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. La diffusion par un électron ou un atome produit des ondes de faibles amplitudes. Cependant, cela est important avec la diffusion par la matière dû au phénomène d'interférence constructive des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. L'onde diffractée dépend de la structure atomique de la matière. La Figure 1 indique une famille de plans cristallins en condition de Bragg et une photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance [3].

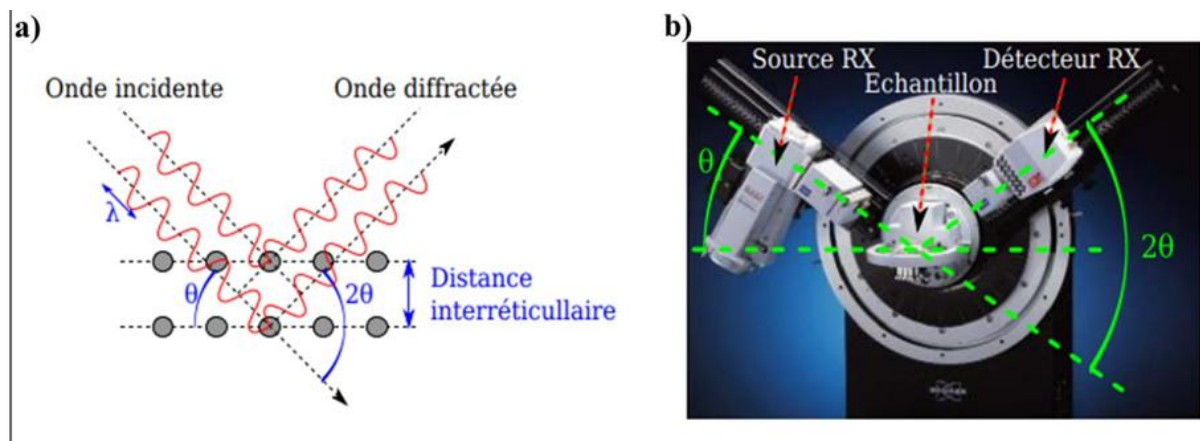


Figure 1: a) Famille de plans cristallins en condition de Bragg, b) Photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance

La loi de Bragg donne les conditions nécessaires pour avoir une interférence constructive [4]

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où :

➤ θ : est la moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl.

- d_{hkl} : est la distance réticulaires.
- λ :représente la longueur d'onde de rayon X.
- n : le nombre entier appelé ordre d'interférence.

1.2.Détermination de quelques paramètres

La taille des cristallites (D), la déformation du réseau (ϵ) et la densité de dislocation (δ) ont été déterminées à partir des données des résultats de la caractérisation DRX [5,6].

La taille des cristallites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer [7].

$$D = \frac{\lambda K}{\beta \cos\theta}$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde (0,1540 nm), $k = 0,94$ est la constante de Scherrer, θ est l'angle de diffraction de Bragg et β est la largeur à mi-hauteur (FWHM).

L'équation (III-3) nous a permis de déterminer la déformation du réseau (ϵ). Cette déformation nous donne une idée des déformations et imperfections des grains [8].

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

La densité de dislocation (δ) calculée à l'aide de l'équation (III-4) nous donne plus de précision sur une zone spécifique des couches [9].

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

1. 3. appareillage (Diffractomètre DRX)

Le diffractomètre XPERT-PRO (Figure 2) avec une longueur d'onde de 0,15406 nm a été utilisé pour la caractérisation des échantillons. Un rayon d'incidence normale, une tension d'accélération de 20 kV, et le rayonnement Cu-K α ont été utilisés comme configurations pour caractériser les échantillons [9].

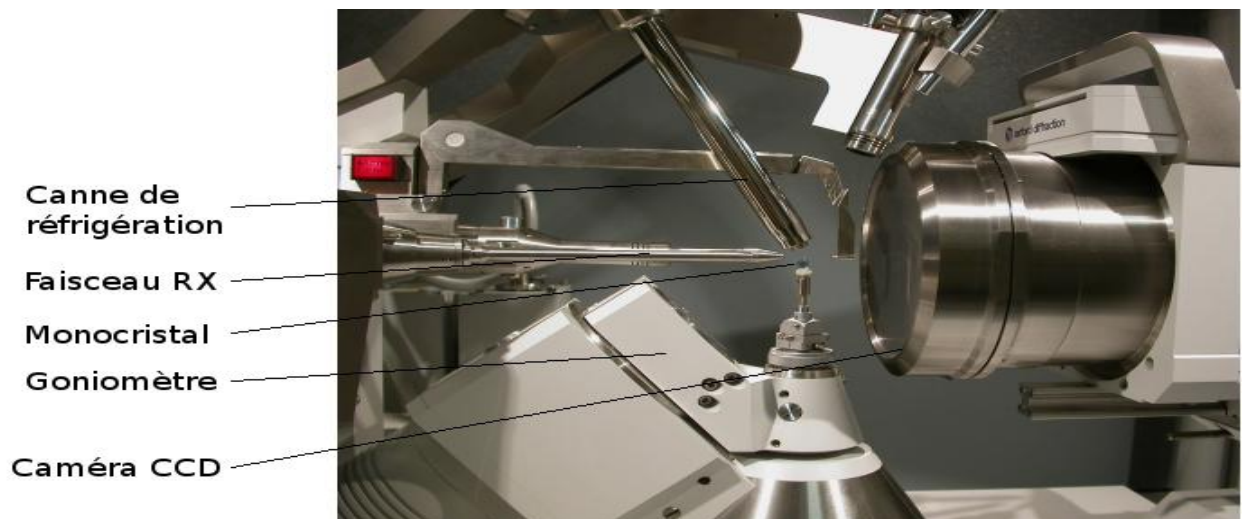


Figure III. 2: Image du diffractomètre utilisé pour la caractérisation DRX

2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

2.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) constitue une méthode efficace pour étudier la composition chimique des matériaux, en se basant sur l'absorption du rayonnement infrarouge. Elle s'étend généralement sur une plage de nombres d'onde comprise entre 4000 et 400 cm⁻¹, ce qui permet d'identifier les différents groupes fonctionnels présents dans les molécules [10].

Chapitre III : Technique de caractéristiques

Dans ce travail, les analyses FTIR ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type FTIR-8400S SHIMADZU. Les spectres infrarouges des échantillons ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

La préparation des pastilles consiste à mélanger une faible quantité d'échantillon (environ 2 mg) avec une quantité plus importante de KBr (≈ 100 mg). Le mélange obtenu est ensuite comprimé sous forte pression afin d'obtenir une pastille homogène et translucide, adaptée à l'analyse infrarouge.

2.2 Microscope électronique à balayage (SEM)

Le microscope électronique à balayage (MEB) peut fournir des informations sur la topographie de la surface, la structure cristalline, la composition chimique et le comportement électrique de la partie supérieure de l'échantillon [11]. Il fonctionne sur un principe d'interaction électron-matière. Un canon à électrons porté à une tension élevée (une dizaine de kV) bombarde la face supérieure de l'échantillon. La sonde électronique, en balayant la surface de l'échantillon émet des informations qui sont transformées en signal électriques. Chaque point de l'image correspond à un point de l'objet.

Dans un MEB, les électrons incidents (provenant d'un canon à électrons) ont une énergie de 2 à 40 keV. Trois types de pistolets à électrons généralement utilisés [12]. Le plus courant est le filament en épingle à cheveux tungstène qui est chauffé (par le passage d'un courant) à plus de 2500 °C pour produire l'émission thermique d'électrons à partir de son extrémité. Il y a aussi les filaments d'hexaborure de lanthane (LaB_6).

Les filaments fonctionnent également par émission mais ils présentent l'avantage d'avoir un courant de faisceau maximal plus important, c'est-à-dire un faisceau plus "brillant" (parce que le LaB_6 a une fonction de travail plus faible que le tungstène) et une durée de vie plus longue. Cependant, ces filaments sont plus coûteux. Enfin, les pistolets à émission de champ (non chauffés, donc également connus sous le nom d'émetteurs à "cathode froide") fournissent le faisceau le plus brillant avec de très faibles d'énergie des électrons en appliquant un champ électrique très élevé à une pointe très fine jusqu'à ce que l'effet tunnel de la mécanique quantique des électrons se produise.

Les images morphologiques des nanoparticules de nickel(NiO) ont été prises par microscopie électronique à balayage à une tension d'accélération de 25 kV.

Chapitre III : Technique de caractéristiques

Les échantillons sont collés sur un disque de telle sorte à avoir la partie recouverte du produit visible et la partie du substrat est collée sur le disque. Quatre échantillons sont collés sur le disque et numérotés de 1 à 4. Ce disque avec les échantillons collés là-dessus, est introduit dans une chambre. Le dispositif étant connecté à des ordinateurs, les images sont prises par l'un des ordinateurs et enregistrées dans le second.

3. Caractérisation optique

3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des échantillons ont été déterminées en mesurant l'absorbance et la transmittance dans la gamme de longueurs d'onde 400-800 nm à l'aide du spectromètre SPECTROVIO C521O-C5220 avec une fente d'entrée. 50 μm $\times$ 1000 μm [3] (Figure 3). Les résultats de l'absorption ont été exploités pour déterminer les bandes interdites. Le spectromètre utilisé est piloté par un logiciel à travers un ordinateur. Des réglages sont effectués avant de commencer les mesures. Les manipulations s'effectuent en absence de lumière pour minimiser les erreurs dans les résultats. Les mesures ont été effectuées dans l'UV-Visible. Les données sont récupérées et traitées avec le logiciel origin.

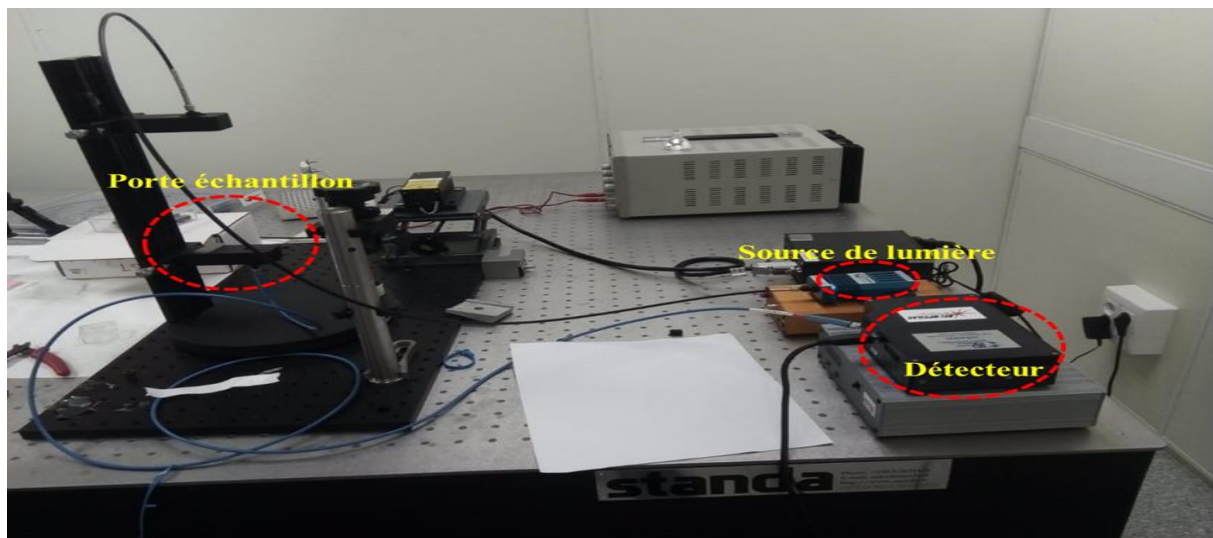


Figure III. 3: Spectromètre utilisé pour la mesure de l'absorbance et la transmittance des échantillons

Chapitre III : Technique de caractéristiques

3.2 - Détermination du coefficient d'absorption

Connaissant la transmittance et l'épaisseur "d" de la couche, la loi de beer-lamber permet de déterminer le coefficient d'absorption [13].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(100/T)$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche déposée.

3.3 . Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g

L'équation de Tauc a été utilisée pour la détermination de la bande interdite [14].

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g)$$

Dans cette équation, α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie (eV), β une constante et E_g l'énergie de la bande interdite (eV) La fonction $(\alpha h\nu)^2$ est construite en fonction de l'énergie $h\nu$ et l'énergie de la bande interdite est déterminée par extrapolation.

Conclusion du chapitre

En résumé, cette partie a traité les principales techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des nanomatériaux. Il a mis en évidence l'importance de la diffraction des rayons X (XRD), de la spectroscopie infrarouge (FTIR) et de la spectroscopie UV-Visible dans l'analyse des propriétés structurales, chimiques et optiques. Ces techniques permettent une meilleure compréhension des matériaux nanostructurés et constituent des outils essentiels pour leur étude et leur développement.

Références bibliographiques

- [1] Bergerot, L. (2015). Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes (ComUE)).
- [2] Yang, L. (2012, September). Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu (Doctoral dissertation, Université du Littoral Côte d'Opale)
- [3] Rey, G. (2012). Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [4] Dhas, C. R., Christy, A. J., Venkatesh, R., Anuratha, K. S., Ravichandran, K., Raj, A. M. E., ... & Panda, S. K. (2017). Nebulizer spray-deposited CuInGaS₂ thin films, a viable candidate for counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Solar energy*, 157, 58-70.
- [5] Latrous, K., & Berkani, O. (2017). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel (Doctoral dissertation, Université Constantine 1).
- [6] Diebold, U. (2003) The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [7] Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., Mari, B., & Mollar, M. (2020). Enhanced optical and structural properties of V-doped binary SnS₂ buffer layer. *Solar Energy*, 204, 654-659.
- [8] Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., Mari, B., & Mollar, M. (2020). Comparative study of binary cadmium sulfide (CdS) and tin disulfide (SnS₂) thin buffer layers. *Solar Energy*, 208, 637-642.
- [9] Bouich, A., Hartiti, B., Ullah, S., Ullah, H., Ebn Touhami, M., Santos, D. M. F., & Mari, B. (2019). Optoelectronic characterization of CuInGa (S) 2 thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application. *Applied Physics A*, 125, 1-9.
- [10] Kantzer, M. (1944). La loi de Beer et le spectre d'absorption moléculaire de quelques vapeurs. Etude expérimentale. *J. Phys. Radium*, 5(7), 121-136.
- [11] Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs review*, 13(4), 40-44.

Chapitre III : Technique de caractéristiques

[12] Sharma, R., Acharya, A. D., Shrivastava, S. B., Patidar, M. M., Gangrade, M., Shripathi, T., & Ganesan, V. (2016). Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis. *Optik*, 127(11), 4661-4668.

[13] Poelman, D., & Smet, P. F. (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(15), 1850.

[14] Manifacier, J. C., Gasiot, J., & Fillard, J. P. (1976). A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9(11), 1002.

Chapitre VI : Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Introduction du chapitre

La photocatalyse hétérogène constitue une voie avancée pour le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques, car elle transforme l'énergie lumineuse en réactions d'oxydation et de réduction capables de fragmenter les molécules colorées en produits moins persistants. Dans ce contexte, les nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) attirent l'attention en raison de leur nature semi-conductrice de type p, de leur stabilité chimique et de leur possibilité de préparation par des voies simples ou écologiques [1].

Les colorants tels que le bleu de méthylène, le méthyl orange, le vert malachite ou la rhodamine B sont utilisés comme molécules modèles, car ils sont facilement suivis par spectroscopie UV-visible et représentent plusieurs familles de polluants rencontrés dans les rejets textiles. Leur dégradation permet donc d'évaluer simultanément la capacité d'adsorption, la production d'espèces radicalaires et la stabilité du photocatalyseur [2].

L'objectif de ce chapitre est de présenter les bases de la photodégradation des colorants organiques par NiO, de discuter les paramètres expérimentaux qui contrôlent l'efficacité du procédé, puis d'analyser des résultats représentatifs obtenus avec des nanoparticules et des nanosheets de NiO. L'analyse accorde une attention particulière aux courbes UV-visible, à la cinétique apparente, à la morphologie SEM/FESEM et aux mécanismes réactionnels [3].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

1. Colorants organiques et nécessité du traitement photocatalytique

1.1. Nature des colorants organiques étudiés

Les colorants organiques contiennent généralement des systèmes aromatiques conjugués et des groupements chromophores responsables de leur absorption dans le visible. Le méthyl orange est un colorant azoïque anionique, tandis que le bleu de méthylène est un colorant cationique fréquemment utilisé pour tester l'activité photocatalytique des oxydes métalliques [2].

La présence de ces molécules dans l'eau réduit la pénétration de la lumière, perturbe l'activité photosynthétique des organismes aquatiques et peut conduire à des sous-produits difficiles à éliminer par de simples traitements physiques. Le recours à des catalyseurs nanostructurés vise donc à dépasser les limites de l'adsorption seule et à provoquer une transformation chimique du polluant [4].

1.2. Intérêt de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'activation d'un solide semi-conducteur par une irradiation d'énergie suffisante. Lorsque l'énergie du photon est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite, des électrons sont promus vers la bande de conduction et des trous restent dans la bande de valence, ce qui initie les réactions d'oxydoréduction à la surface [5].

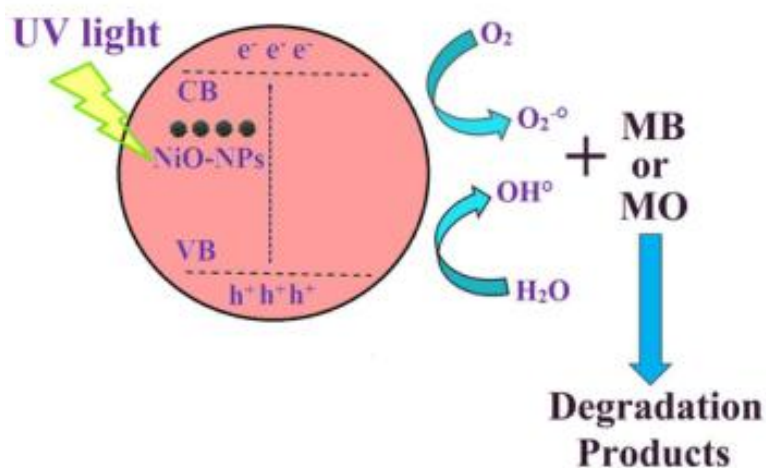


Figure VI.1 : Mécanisme général de photodégradation de MB ou MO sur NiO sous irradiation UV [1].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Les électrons photogénérés peuvent réduire l'oxygène dissous en radicaux superoxydes, tandis que les trous oxydent l'eau ou les ions hydroxydes pour former des radicaux hydroxyles. Ces espèces très réactives attaquent les liaisons des colorants et entraînent la diminution progressive de l'absorbance mesurée par UV-visible [1].

2. Nanoparticules de NiO : propriétés et modes de préparation

2.1. Propriétés générales du NiO

Le NiO est un oxyde métallique semi-conducteur de type p, généralement associé à une structure cubique de type NaCl et à une bande interdite située approximativement dans le domaine 3,2–4,0 eV selon la taille, le mode de synthèse et les défauts cristallins. Cette gamme explique son activation fréquente sous irradiation UV ou visible assistée par dopage [3].

À l'échelle nanométrique, l'augmentation du rapport surface/volume multiplie les sites actifs disponibles pour l'adsorption des colorants et pour les réactions radicalaires. La morphologie joue donc un rôle décisif : nanosheets, particules sphériques, agrégats poreux ou nanocomposites peuvent présenter des performances différentes même lorsque la composition chimique reste identique [7].

2.2. Synthèse verte et co-précipitation

Les méthodes de synthèse verte utilisent des extraits végétaux, des polysaccharides ou des biomolécules comme agents réducteurs, stabilisants ou coiffants. Elles permettent de limiter l'usage de solvants dangereux tout en contrôlant la nucléation, la croissance et l'agglomération des nanoparticules [2].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO



Figure VI.2 : Schéma de biosynthèse de nanosheets de NiO stabilisés par la tragacanthé [1].

Dans une démarche de co-précipitation, le précurseur de nickel est converti en hydroxyde de nickel sous l'effet d'un agent basique, puis la calcination transforme le précipité en NiO selon la réaction $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$. La température de calcination influence directement la cristallinité, la taille des cristallites et la disparition des phases secondaires [1].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

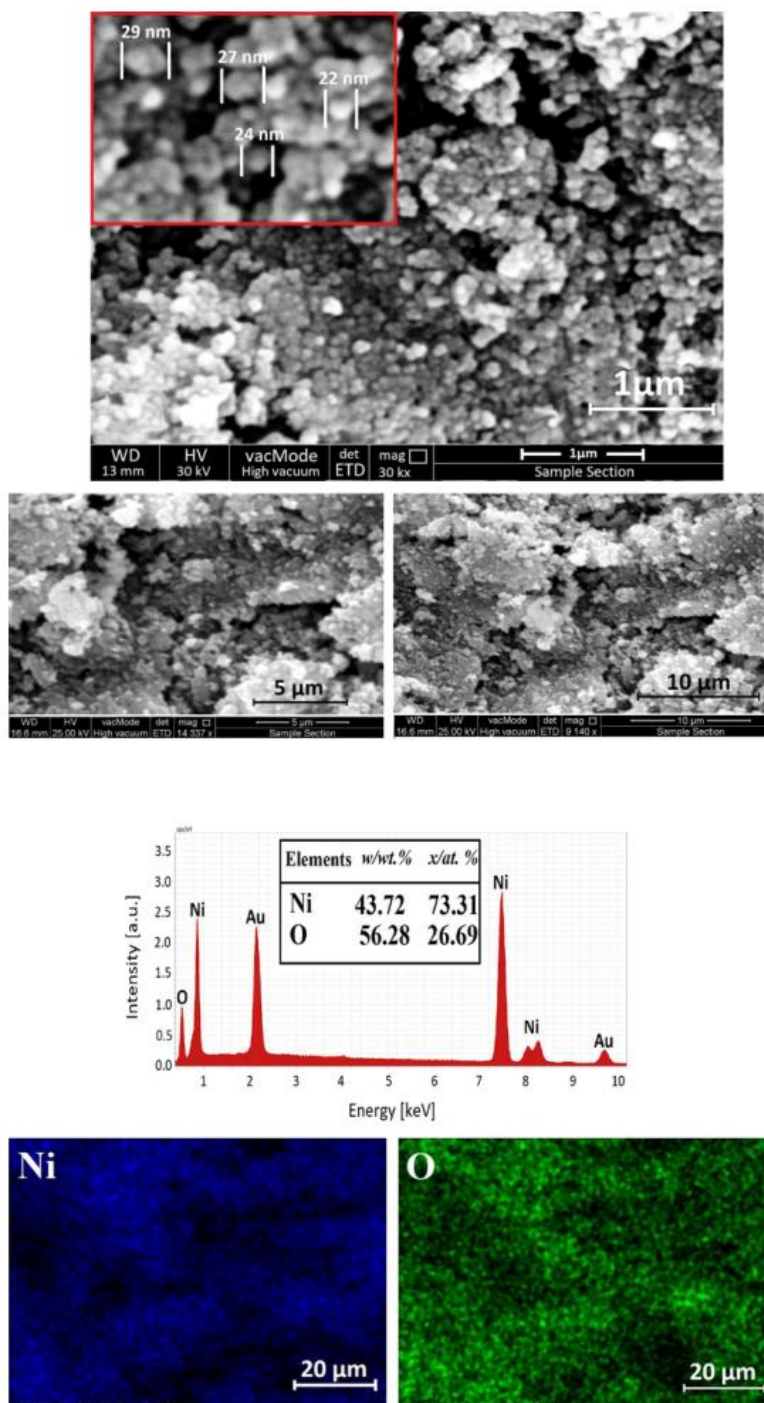


Figure VI.3 : Images FE-SEM, spectre EDX et cartographie élémentaire de nanoparticules de NiO biosynthétisées [2].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Les images FE-SEM montrent souvent une agrégation partielle des particules, phénomène attendu pour les oxydes métalliques nanométriques à forte énergie de surface. L'analyse EDX confirme la présence des éléments Ni et O et permet de vérifier l'absence d'impuretés majeures dans la limite de détection de la technique [2].

3. Caractérisation structurale et optique du NiO

3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de confirmer la phase cristalline du NiO et d'estimer la taille moyenne des cristallites par l'équation de Debye-Scherrer. Les pics caractéristiques associés aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) sont généralement attribués à la structure cubique du NiO [2].

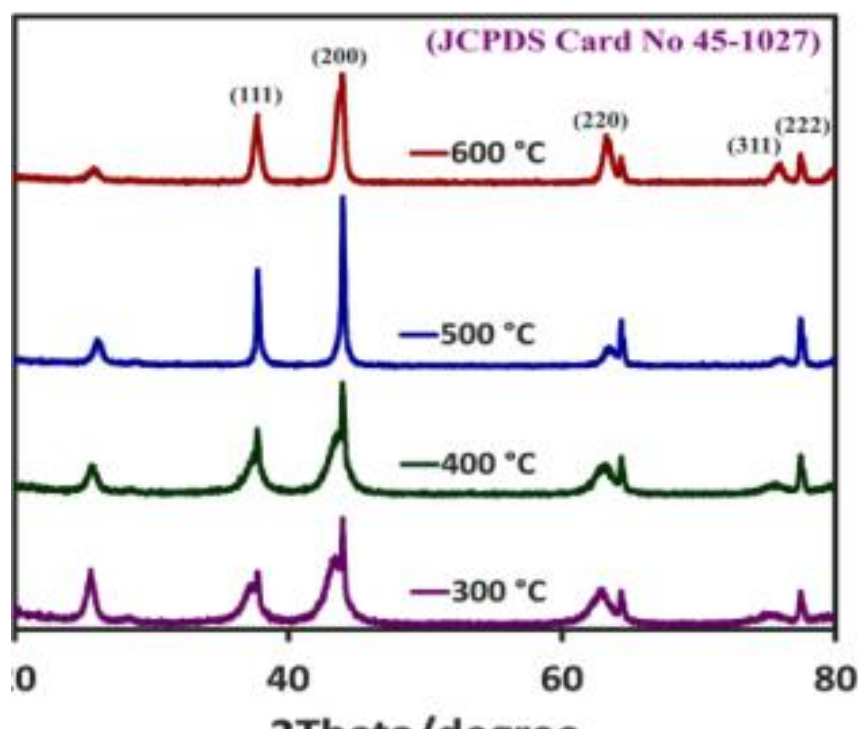


Figure VI .4 : Diffractogrammes XRD de nanosheets de NiO calcinées à différentes températures [1].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

L'augmentation de la température de calcination améliore souvent la cristallinité, mais elle peut aussi favoriser l'aggrégation et la croissance des particules. Ainsi, le choix de la température ne doit pas être uniquement guidé par la pureté de phase, mais aussi par la surface active et la performance photocatalytique recherchée [9].

3.2. Analyse UV-visible et énergie de bande interdite

Les spectres UV-visible renseignent sur les transitions électroniques et sur la capacité du catalyseur à absorber le rayonnement. Pour les nanoparticules de NiO, les bandes observées dans l'UV peuvent être reliées au transfert électronique $O(2p) \rightarrow Ni(3d)$, tandis que le tracé de Tauc permet d'estimer l'énergie de bande interdite [2].

L'énergie de bande interdite est un paramètre central, car elle détermine la longueur d'onde nécessaire pour générer les paires électron-trou. Un NiO non dopé est souvent plus actif sous UV, alors que le dopage ou la formation d'hétérojonctions peut élargir sa réponse vers le visible et réduire la recombinaison des charges [3].

4. Protocole général de photodégradation des colorants

Un essai typique consiste à disperser une quantité donnée de NiO dans une solution colorée, à maintenir l'ensemble sous agitation et à effectuer une étape d'équilibre dans l'obscurité avant l'irradiation. Des aliquotes sont ensuite prélevées à des temps réguliers afin de suivre l'évolution de l'absorbance maximale du colorant [1].

Le pourcentage de dégradation se calcule selon la relation : $D(\%) = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$, où C_0 est la concentration initiale et C_t la concentration au temps t . Lorsque la loi de Beer-Lambert est applicable, les concentrations peuvent être remplacées par les absorbances A_0 et A_t mesurées à la longueur d'onde maximale du colorant [7].

La cinétique de photodégradation est souvent décrite par le modèle pseudo-premier ordre : $\ln(C_0/C_t) = k_{app} t$. La constante k_{app} permet de comparer la vitesse apparente de dégradation entre différents catalyseurs, conditions de pH, doses de catalyseur ou concentrations initiales de colorant [1].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

5. Photodégradation du bleu de méthylène par NiO

Le bleu de méthylène présente généralement une bande d'absorption intense autour de 664 nm. La diminution progressive de cette bande pendant l'irradiation indique la destruction du système conjugué responsable de la couleur, ce qui constitue un premier indicateur de l'activité photocatalytique du NiO [1].

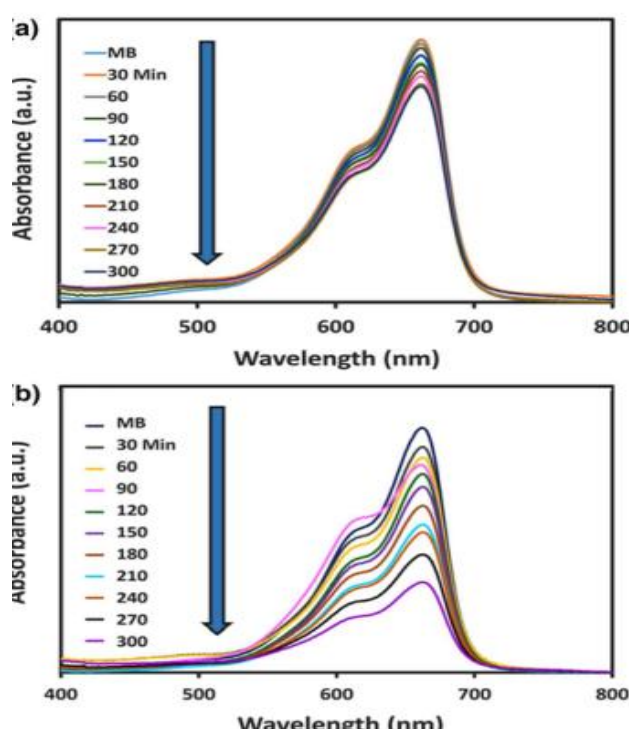


Figure VI. 5 : Évolution des spectres UV-visible du bleu de méthylène avec et sans nanosheets de NiO [1].

Les résultats représentatifs montrent que les nanosheets de NiO stabilisées par la tragacathe dégradent environ 60% du bleu de méthylène après 300 min sous UVA. Cette valeur illustre une activité réelle, mais elle rappelle aussi que la seule présence du NiO ne suffit pas toujours à obtenir une minéralisation rapide sans optimisation des paramètres [1].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

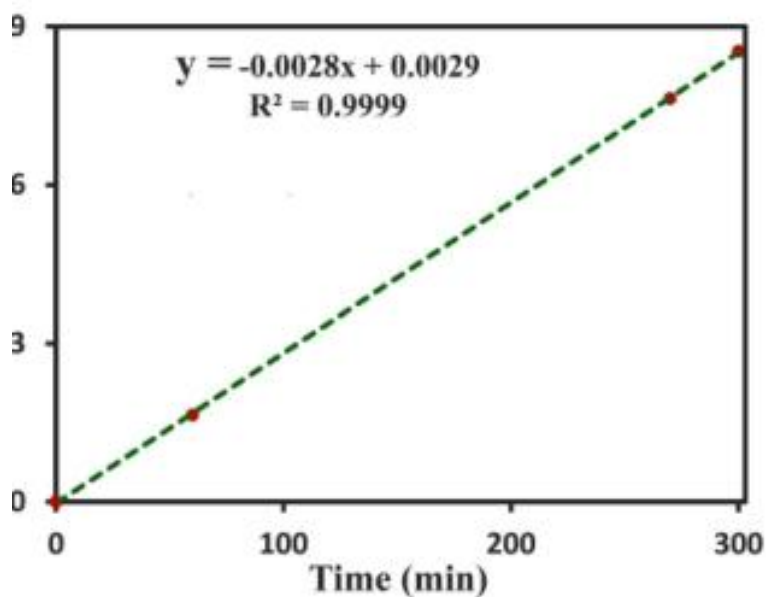


Figure VI.6 : Tracé cinétique pseudo-premier ordre de la dégradation du bleu de méthylène par NiO [1].

La linéarité de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps confirme que le processus peut être approximé par une cinétique pseudo-premier ordre. Cette représentation facilite la comparaison avec d'autres catalyseurs et permet d'identifier les conditions qui améliorent la vitesse de dégradation [1].

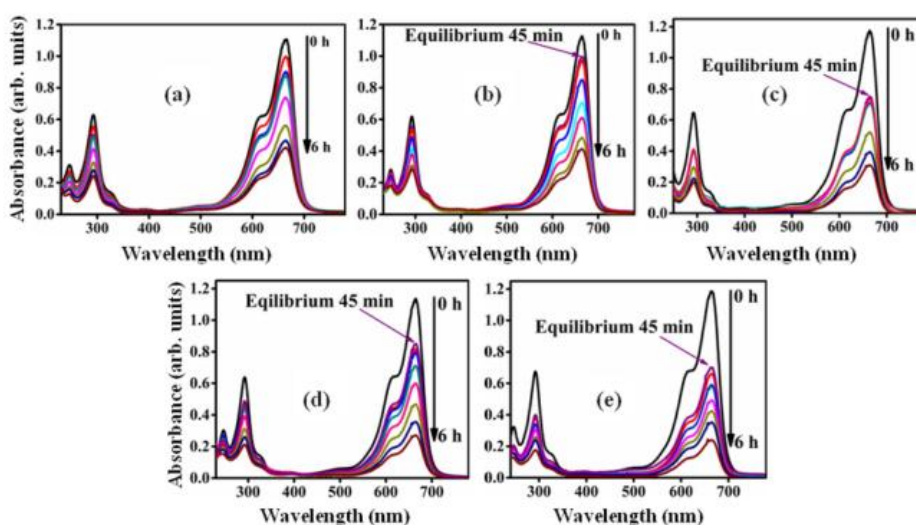


Figure VI.7 : Spectres d'absorption du bleu de méthylène en présence de NiO dopé et non dopé sous lumière visible [3].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Les résultats obtenus avec NiO dopé par N et Fe montrent que la modification de la structure électronique peut augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette étude, la dégradation du bleu de méthylène atteint 79,8% avec N/Fe/NiO contre environ 62% avec NiO non dopé durant 6 h d'irradiation [3].

6. a. Préparation de l'extrait végétal

Cinq grammes de graines fraîches de grenade ont été introduits dans un ballon de 250 mL contenant 100 mL d'eau bidistillée. Le mélange a été chauffé à 80 °C pendant 30 minutes, puis laissé à refroidir à température ambiante. L'extrait obtenu a ensuite été filtré à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer les impuretés et les agrégats résiduels. Le filtrat pur a été conservé pour les étapes expérimentales ultérieures [6].

b. Synthèse des nanoparticules de NiO

Le nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été dissous dans 50 mL d'eau désionisée sous agitation pendant 20 minutes. Ensuite, l'extrait de grenade a été ajouté au mélange, suivi de l'ajout progressif de 10 mL d'une solution de NaOH (1 M) afin d'ajuster le pH à 12.

Le mélange a été chauffé et agité à 60 °C pendant 30 minutes jusqu'à l'apparition d'une coloration brun foncé, indiquant la formation des nanoparticules d'oxyde de nickel. Le précipité obtenu a été récupéré par centrifugation à 10 000 tr/min pendant 15 minutes.

Enfin, une calcination à 600 °C pendant 40 minutes a été réalisée afin d'éliminer les impuretés et d'obtenir des nanoparticules de NiO pures[6].

7. Photodégradation du méthyl orange par NiO

Le méthyl orange est un colorant azoïque souvent plus résistant en raison de la stabilité de la liaison $-\text{N}=\text{N}-$. Son suivi UV-visible est généralement réalisé autour de 464 nm, et la baisse de cette bande indique la rupture progressive de la structure chromophore [2].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

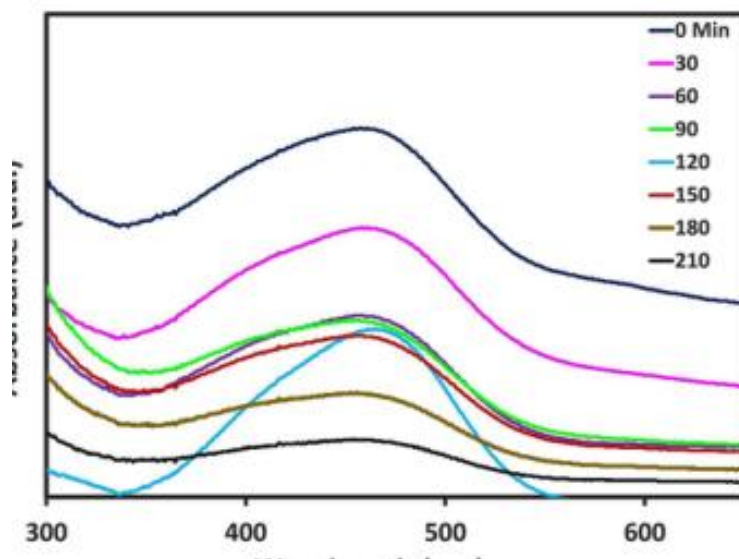


Figure VI. 8 : Spectres UV-visible du méthyl orange lors de sa dégradation par nanosheets de NiO sous UVA [1].

Dans un milieu acide, les nanosheets de NiO peuvent conduire à une dégradation d'environ 84% du méthyl orange après 210 min. La différence entre les résultats obtenus pour MB et MO montre que la nature ionique du colorant, le pH et l'adsorption préalable influencent fortement l'efficacité apparente [1].

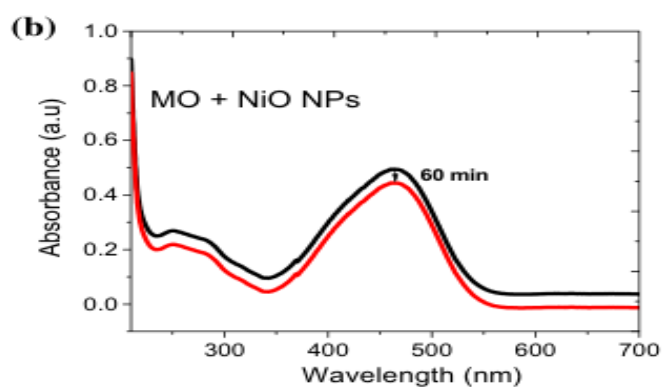


Figure VI. 9 : Dégradation du méthyl orange avec NiO [2].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Dans ce système, les nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) jouent un rôle catalytique dans le processus de photocatalyse, en favorisant la génération et le transfert des charges sous irradiation lumineuse. Dans ces conditions, une dégradation significative du méthyl orange est obtenue, mais à une vitesse plus faible que dans les systèmes hybrides, ce qui montre que l'efficacité dépend principalement de l'activité photocatalytique du nickel seul, sans l'ajout d'agents réducteurs chimiques.

8. Facteurs influençant l'efficacité photocatalytique

8.1. Effet du pH

Le pH modifie simultanément la charge de surface du photocatalyseur, l'état ionique du colorant et la disponibilité des ions hydroxydes. Un milieu basique peut favoriser la génération de radicaux hydroxyles et renforcer l'attraction électrostatique avec certains colorants cationiques [4].

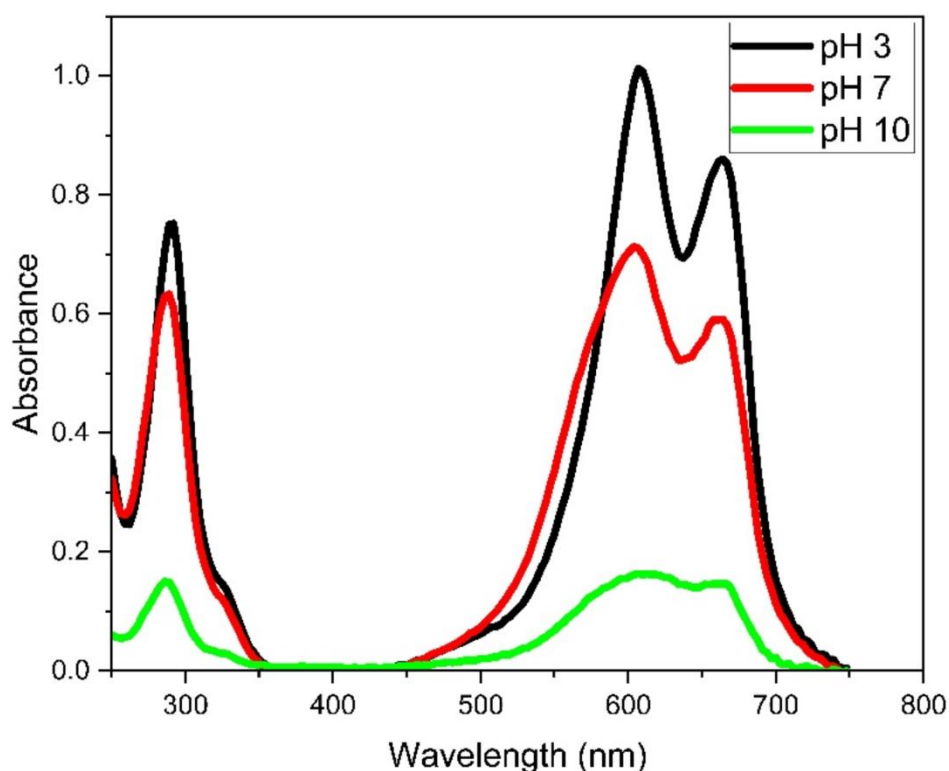


Figure VI .10 : Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène en présence de NiO biogénique [4].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Les résultats rapportés pour des NiO biogéniques indiquent une dégradation plus forte à pH 10 qu'à pH 3 ou pH 7. Cette tendance confirme que l'optimisation du pH n'est pas un détail expérimental, mais un facteur majeur pour interpréter correctement l'activité photocatalytique [4].

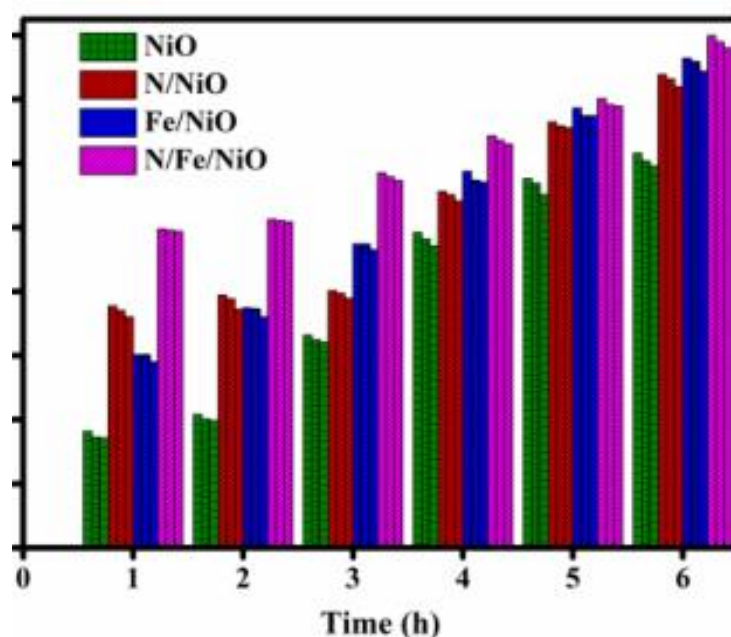
8.2. Effet de la dose de catalyseur et de la concentration du colorant

L'augmentation de la dose de catalyseur accroît d'abord le nombre de sites actifs et la production de radicaux, mais un excès de poudre peut provoquer un effet d'écran lumineux et l'agglomération des particules. Il existe donc une dose optimale au-delà de laquelle le rendement peut diminuer [5].

La concentration initiale du colorant exerce un effet inverse : une solution trop concentrée absorbe une partie du rayonnement avant qu'il n'atteigne la surface du photocatalyseur, tout en occupant davantage de sites actifs. Cette situation réduit la vitesse apparente de dégradation [5].

8.3. Effet de la stabilité et de la réutilisation

La réutilisation du photocatalyseur est indispensable pour juger de sa pertinence pratique. Un bon matériau doit conserver sa phase cristalline, sa capacité d'adsorption et son activité photocatalytique après plusieurs cycles de lavage, séchage et réemploi [2].



Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Figure VI.11 : Réutilisation de différents photocatalyseurs NiO dans la dégradation du bleu de méthylène [3].

Les tests de recyclage confirment que certaines formulations de NiO conservent une part élevée de leur activité, mais les pertes observées après plusieurs cycles peuvent provenir de l'encrassement de surface, de la perte de masse lors de la récupération ou de la modification des sites actifs [3].

9. Analyse comparative des performances rapportées

La comparaison des résultats doit rester prudente, car les études n'utilisent pas toujours les mêmes lampes, le même pH, la même dose de catalyseur, la même concentration de colorant ou la même durée d'irradiation. Une valeur élevée de dégradation n'a de sens que si elle est replacée dans son protocole expérimental [7].

Tableau VI .1 : Comparaison de quelques performances de NiO et systèmes associés dans la dégradation de colorants organiques.

Catalyseur	Colorant	Source lumineuse	Durée	Dégradation	Réf.
NiO nanosheets stabilisées	MO	UVA	210 min	≈ 84%	[1]
NiO nanosheets stabilisées	BM	UVA	300 min	≈ 60%	[1]

Ce tableau met en évidence que les performances les plus élevées ne proviennent pas toujours du NiO pur, mais souvent de systèmes optimisés : dopage, synthèse verte contrôlée, ajout d'un agent réducteur ou conditions de pH favorables. Il faut donc éviter de conclure à la supériorité d'un matériau sans comparer les protocoles expérimentaux [7].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

10. Mécanisme proposé de la photodégradation par NiO

Le mécanisme le plus admis commence par l'adsorption du colorant à la surface de NiO, suivie de l'absorption d'un photon et de la formation de paires électron-trou. Les électrons réagissent avec O_2 pour générer $O_2^{\bullet-}$, tandis que les trous oxydent H_2O ou OH^- pour produire $OH^\bullet$ [1].

Les radicaux $OH^\bullet$ et $O_2^{\bullet-}$ attaquent les liaisons chromophores, provoquent la décoloration, puis fragmentent progressivement les molécules en intermédiaires organiques plus simples. À un stade avancé, la minéralisation peut conduire à CO_2 , H_2O et ions minéraux, mais cette étape demande souvent plus de temps que la simple disparition de la couleur [8].

Dans le cas des colorants azoïques, la rupture de la liaison $-N=N-$ constitue une étape importante, car elle entraîne la perte de la couleur et la formation de fragments aromatiques. C'est pourquoi le suivi UV-visible doit idéalement être complété par des analyses de minéralisation ou d'identification des sous-produits [8].

11. Limites expérimentales et perspectives

La principale limite de nombreuses études réside dans l'assimilation de la décoloration à une dégradation complète. Or une baisse d'absorbance peut correspondre à la destruction du chromophore sans garantir l'élimination totale du carbone organique ou de la toxicité résiduelle [11].

Une autre limite concerne la récupération du catalyseur après traitement. Les nanoparticules très fines peuvent être difficiles à séparer de l'eau, ce qui ouvre l'intérêt des supports solides, des composites magnétiques ou des membranes photocatalytiques capables de faciliter la réutilisation du matériau [9].

Les perspectives les plus intéressantes portent sur le dopage du NiO, la construction d'hétérojonctions comme ZnO/NiO ou TiO_2 /NiO, et l'utilisation de sources solaires naturelles. Ces stratégies visent à améliorer l'absorption visible, à ralentir la recombinaison électron-trou et à réduire le coût énergétique du procédé [10].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Conclusion du chapitre

La photocatalyse des colorants organiques par les nanoparticules de NiO constitue une approche prometteuse pour le traitement des eaux colorées. Les résultats analysés montrent que le NiO peut dégrader efficacement des colorants comme MB et MO, mais que son rendement dépend fortement de la morphologie, de la cristallinité, du pH, de la dose de catalyseur, de la concentration du colorant et de la source lumineuse [1].

L'étude des spectres UV-visible, des courbes cinétiques, des diffractogrammes XRD et des images SEM/FESEM confirme que l'efficacité photocatalytique ne peut pas être interprétée à partir d'un seul indicateur. La relation entre structure, surface active et transfert de charges doit rester au centre de l'analyse [2].

Enfin, l'amélioration du NiO passe par des synthèses plus contrôlées, le dopage, les nanocomposites et la validation des essais dans des conditions plus proches des eaux réelles. Cette orientation permettrait de rapprocher les résultats de laboratoire des applications environnementales effectives [4].

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

Références bibliographiques

- [1] Sabouri, Z., Akbari, A., Hosseini, H. A., Khatami, M., & Darroudi, M. Tragacanth-mediated synthesis of NiO nanosheets for cytotoxicity and photocatalytic degradation of organic dyes. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020. DOI: 10.1007/s00449-020-02315-7.
- [2] Barzinjy, A. A., Hamad, S. M., Aydın, S., Ahmed, M. H., & Hussain, F. H. S. Green and eco-friendly synthesis of nickel oxide nanoparticles and its photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020. DOI: 10.1007/s10854-020-03679-y.
- [3] Ramesh, M. N and Fe doped NiO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of azo dye methylene blue in the presence of visible light. *SN Applied Sciences*, 3, 817, 2021. DOI: 10.1007/s42452-021-04803-1.
- [4] Siddique, K. et al. Comparative efficacy of biologically and chemically synthesized nickel oxide nanoparticles for catalytic degradation of dyes and wastewater treatment. *Scientific Reports*, 2025. DOI: 10.1038/s41598-025-92845-5.
- [5] Shubha, J. P. et al. A green approach for the degradation of toxic textile dyes by nickel oxide (NiO-SD) NPs: Photocatalytic and kinetic approach. *Journal of King Saud University - Science*, 2023.
- [6] Makarov et al., “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae (англоязычная версия)* 6(1), 20 (2014)
- [7] Khairnar, S. D., & Shrivastava, V. S. Facile synthesis of nickel oxide nanoparticles for the degradation of Methylene blue and Rhodamine B dye: a comparative study. *Journal of Taibah University for Science*, 13(1), 1108-1118, 2019. DOI: 10.1080/16583655.2019.1686248.
- [8] Maniammal, K., Madhu, G., & Biju, V. Nanostructured mesoporous NiO as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue: structure, properties and performance. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 266-275, 2018.
- [9] Wan, X. et al. Effects of catalyst characters on the photocatalytic activity and process of NiO nanoparticles in the degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, 277, 40-46, 2013.
- [10] Hassanpour, M., Safardoust-Hojaghan, H., & Salavati-Niasari, M. Rapid and eco-friendly synthesis of NiO/ZnO nanocomposite and its application in decolorization of dye. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 10830-10837, 2017.

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

[11] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027, 2010.C

Conclusion générale

Le problème de la pollution de l'eau par des colorants organiques tels que le bleu de méthylène et l'orange de méthyle est l'un des problèmes environnementaux les plus préoccupants, dont la gravité a augmenté avec le développement industriel rapide, en raison de la stabilité chimique, de la toxicité et de la difficulté de biodégradation de ces composés. Ces polluants entraînent une détérioration de la qualité de l'eau et ont un impact négatif sur les organismes vivants et l'homme, rendant la recherche de techniques efficaces pour le traitement des eaux contaminées.

La nanotechnologie suscite un intérêt considérable dans le domaine du traitement de la pollution environnementale en raison des propriétés uniques des nanomatériaux, telles que leur grande surface spécifique, leur taille nanométrique et leurs caractéristiques électroniques et optiques distinctives. Parmi ces matériaux, l'oxyde de nickel (NiO) s'est révélé un semi-conducteur prometteur pour les applications photocatalytiques dans le traitement des colorants organiques.

Les études portant sur les nanoparticules de NiO ont montré que ce composé possède des propriétés structurales et optiques importantes, le rendant apte à être utilisé dans les processus de photocatalyse.

Les analyses par diffraction des rayons X (XRD) ont confirmé la formation d'une structure cristalline pure de NiO avec un bon degré de cristallinité, tandis que les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont permis d'identifier les liaisons chimiques et de détecter les vibrations caractéristiques de la liaison Ni–O. Les images de microscope électronique à balayage (SEM) ont révélé la formation de particules nanométriques à morphologie relativement homogène, ce qui contribue à augmenter la surface spécifique et à améliorer l'activité catalytique. De plus, les analyses UV-Visible ont montré la capacité du matériau à absorber le rayonnement lumineux, renforçant ainsi son efficacité en photocatalyse.

Les résultats de la photocatalyse ont également montré que les nanoparticules de NiO possèdent une efficacité notable dans l'élimination et la dégradation du colorant bleu de

Chapitre VI :Photocatalyse des colorants organiques par nanoparticules de NiO

méthylène et orange de méthyle sous l'effet du rayonnement lumineux. Cette efficacité dépend de plusieurs facteurs tels que la taille des grains, la concentration du colorant, la valeur du pH, la quantité de catalyseur et la durée de l'irradiation. Ces résultats confirment que les nanomatériaux représentent une solution prometteuse et efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants organiques.

Enfin, le développement continu de la nanotechnologie et l'amélioration des méthodes de préparation et de modification des propriétés des nanomatériaux contribueront à la mise au point de techniques plus efficaces et durables pour le traitement de l'eau, faisant des nanomatériaux l'une des solutions futures les plus importantes pour la protection de l'environnement et la préservation des ressources en eau.