N° d'ordre: 118/2021-C/GP

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
(U.S.T.H.B)

Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés

THÈSE DE DOCTORAT

PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR
En : Génie des Procédés
Spécialité: Eau, Energie et Environnement

RÉALISÉ PAR
Sonia CHERIF

Couplage d'un procédé biologique à un procédé photocatalytique pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes

Soutenue publiquement, le **25-10-2021**, devant un jury composé de:

Mme	**N. YEDDOU-MEZENNER**	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme	**H. REZZAZ-YAZID**	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme	**H. DJELAL**	HDR à UniLaSalle-EME	Co-Directrice de thèse
Mr	**Y. BESSEKHOUAD**	Professeur à l'ENSV	Examinateur
Mme	**I. BECHOHRA**	Maitre de conférence/A à l'USTHB	Examinatrice
Mr	**M. TRARI**	Professeur à l'USTHB	Invité

Remerciement

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Arrivée à ce stade je commence tout d'abord par remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame Hynda REZZAZ-YAZID, Professeur à l'USTHB, de m'avoir accompagné, encouragé et soutenu tout au long de ce travail doctoral. Ses compétences, ses réflexions, ses commentaires précieux et sa rigueur scientifique m'ont beaucoup appris. J'ai également apprécié les discussions que nous avons pu avoir pour essayer de mieux comprendre les résultats expérimentaux. Je la remercie pour sa grande sympathie, pour ses conseils. J'ai eu la chance de travailler avec quelqu'un d'exceptionnel par sa gentillesse, sa sagesse et son soutien.

Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse Madame Hayet DJELAL, HDR à UniLaSalle-EME, France, de m'avoir accueillie dans son laboratoire CYCLANN, de m'avoir apportée ses connaissances et son œil critique sur mon travail. Pour sa disponibilité, son dynamisme, ses conseils scientifiques extrêmement utiles et précis, et les nombreux échanges scientifiques qui m'ont constamment permis de progresser.

J'adresse mes chaleureux remerciements au Monsieur Mohamed TRARI, Professeur à l'USTHB, pour son encadrement, ses directives, ses grands efforts et son aide inconditionnelle. Je le remercie également pour son soutien ainsi que pour son accompagnement durant toute ma formation doctorale.

Mes remerciements particulières s'adressent à Madame Zahra SADAOUI, Professeur à l'USTHB, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, et veillé à ce que je travaille dans les meilleures conditions, pour son encouragement, sa rigueur, ses conseils et remarques scientifiques enrichissantes, sa modestie et son grand cœur.

J'aimerais bien remercier Monsieur Gharib REKHILA, MCA à l'USTHB, de m'avoir dirigée, conseillée, soutenue et d'être toujours disponible pour m'aider dans mes travaux scientifiques.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Abdoulaye KANE Enseignant chercheur à UniLaSalle-Rennes, de m'avoir guidé, aidé à faire les montages

expérimentaux, d'être toujours disponible pour me faciliter la tâche, ainsi que pour ses explications scientifiques très intéressantes.

Un grand merci s'adresse à messieurs Pierre BONNET HDR à l'Institut de Chimie de l'Université de Clermont-Ferrand,et Stéphane FIRMIN Enseignant chercheur à UniLaSalle-Beauvais, pour leurs apport consolidé à mon travail de thèse en effectuant un nombre important des analyses, tout en étant à chaque fois bienveillants de discuter les résultats scientifiques. Je les remercie aussi pour leurs conseils de haute qualités, pour leurs sympathies et leurs gentillesses.

Je remercie vivement les membres du jury madame MEZNNER-YEDDOU, monsieur BESSEKHOUAD et madame BECHOHRA, qui ont accepté d'évaluer mon travail, pour l'attention dont ils ont fait preuve en examinant ce manuscrit, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en faisant partie de ce jury et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'ils m'ont indiquée.

J'aimerais bien remercier ma collègue madame Sabra HAMIDOUCHE pour son aide ses conseils et orientations. Je remercie également mon collègue Monsieur Noureddine BOUDECHICHE qui s'est toujours montré serviable, pour son aide en ce qui concernes les logiciels et les dispositifs expérimentaux avec lesquels j'ai travaillé.

Je n'oublie pas de remercier toute l'équipe du laboratoire Génie de la réaction en particulier madame MOUKADDEM, madame AZOUAOU, madame BENSAADI, Ouiza, Loubna, Soumia, Salima, Amel pour leurs soutiens précieux tout en long de la réalisation de ma thèse et pour l'ambiance conviviale de travail créée dans le laboratoire.

Je remercie mes copines: Ahlem, Chaïma, Amina pour les bons moments que nous avons passés ensemble. Merci pour votre amitié et votre amour qui nous lient depuis toutes ces années.

Toute ma reconnaissance et remerciements infinies s'adresse à ma famille qui a été la raison pour laquelle j'ai pu accomplir tout ce que j'ai fait dans ma vie. Parmi les grandes bénédictions dans ma vie est de vous avoir à mes côtés.

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense émotion que je remercie :

Ma très chère maman Cherifa : Grâce à son tendre encouragement et son grand sacrifice, elle a pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Rien au monde ne vaut ses efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Aucun remerciement ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers elle. Je suis très fière de lui ressembler physiquement et dans son caractère. Je prie le bon Dieu de la bénir, en espérant qu'elle sera toujours fière de moi.

mon cher père Mohammed : mon premier encadrant depuis ma naissance. Qui m'a appris à être forte et à ne jamais abandonner. Je lui suis très reconnaissante. Que dieu le garde pour moi toute la vie.

Mes adorables et affables sœurs Souad et Saliha et mon agréable frère Ala Eddine : pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien, leurs encouragement et aide continue. Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour eux. Leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je fais et de ce que je suis. Je leur souhaite le meilleur dans ce monde.

Ma très chère copine Ryma KALLI pour son soutien et encouragement depuis plus de vingt ans. Je la remercie de m'avoir accueillie en France plusieurs fois, elle a été très bienveillante, j'ai passé des moments inoubliables avec elle et ses enfants Amir et Eline. Je l'aime énormément et je lui souhaite ainsi qu'à sa petite famille de merveilleuses choses.

Je remercie mes très chères tantes Messouda et Zoubida, mes chers oncles Youcef et Moured pour leur soutien sans faille et leur amour depuis toute petite. Je remercie également mes petits anges : Mehdi, Mounia, Noura, Mes cousines : Tesnim, Hadjer et Doua et mes cousins. Leur amour pour moi est ma source d'énergie positive et de motivation.

Au final, je voudrais remercier tous ceux qui m'aiment et qui ont cru en moi….

Sonia

Résumé de la thèse

Cette thèse de doctorat est consacrée à l'étude du couplage des procédés biologique et photocatalytique pour le traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Le procédé biologique par biostimulation est utilisé, en premier lieu, afin d'éliminer les fortes concentrations du polluant et diminuer ainsi l'intensité de la couleur qui empêche la pénétration des rayonnements UV dans la solution colorée. En second lieu, le procédé photocatalytique permet de compléter le traitement.

La première partie de ce travail est dédiée à la synthèse des nanoparticules ZnO NPs et leurs caractérisation par DRX, MEB, TEM, FTIR et par photo électrochimie (PEC) qui a permis d'établir le diagramme d'énergie, ainsi que l'optimisation des paramètres opératoires de la photodégradation sous rayonnement solaire du colorant Bleu Réactif 19 (RB19).

La deuxième partie du travail s'est concentrée sur l'évaluation de la toxicité des solutions de deux types de colorants à savoir le colorant anthraquinonique Bleu Réactif 19 (RB19) et le colorant bi-azoïque Rouge Directe 227 (DR227) traités séparément et dans un mélange binaire. Les molécules cibles ont été traitées par le procédé de photodégradation (UV/ZnO) en utilisant ZnO calciné à deux températures 250 et 420°C (ZnO_{250} et ZnO_{420}). Les analyses DRX, MET, XPS, BET ont été réalisées pour caractériser le matériel catalytique. Le ZnO_{420} a été sélectionné comme photocatalyseur écologique pour la dégradation des colorants organiques sur la base des résultats de la cytotoxicité, phytotoxicité et l'étude de biodégradabilité.

L'immobilisation des nanoparticules de ZnO sur des substrats en verre est réalisée dans la troisième partie de ce travail en utilisant deux méthodes de fixation « Spray » et « Spray Pyrolysis ». La caractérisation des couches minces de ZnO par DRX, spectroscopie Raman FTIR, EDS, MET, SEM, RPE et XPS nous a permis de faire une comparaison entre leurs propriétés morphologiques optiques et comparer leurs compositions chimiques. La photodégradation des colorants textiles (RB19 etDR227) seuls et en mélange binaire, a été étudié dans un réacteur en mode boucle. La biodégradabilité et la phytotoxicité des solutions ont été également évaluées avant et après traitement photocatalytique.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la décoloration biologique de l'eau polluée par le colorant anthraquinonique (RB19) en utilisant les microorganismes issus des boues activés prélevées à la sortie du bassin d'aération de la STEP des eaux usées de Réghaia (Algérie) et en présence des pédicelles de dattes coupés en petits morceaux. Ces derniers ont servi de co-substrat et support pour les microorganismes présents dans le milieu réactionnel. L'étude paramétrique est réalisée en faisant varier : la concentration des boues activées, la concentration des pédicelles de datte, le pH, la température et la concentration initiale du colorant. Un rendement maximum d'élimination de 82% est obtenu pour un rapport boue/pédicelles de dattes de 2 à pH neutre, T= 30 °C et une concentration initial en colorant égale à 100 $mg.L^{-1}$.Nous signalons aussi que cette technique prometteuse a permis d'atteindre un rendement de 53% pour une concentration initiale en RB19 de 3500 $mg.L^{-1}$.

Enfin le couplage des deux procédés de traitement a permis un passage de la concentration du colorant RB19 dans la solution traitée, de 100 à environ 17.3 $mg.L^{-1}$ après six jours de traitement biologique suivie d'une élimination de 96.4% de la couleur après 3 heures de traitement potocatalytique sous rayonnement solaire en présence de H_2O_2.

Mots clés: traitement biologique, photocatalyse, biostimulation, pédicelle de datte, ZnO, couplage traitement biologique/photocatalyse.

Abstract

This doctoral thesis is devoted to the study of the coupling of biological and photocatalytic processes for the treatment of water polluted by textile dyes. The biological process by biostimulation is used, in the first place, in order to eliminate the high concentrations of the pollutant and thus decrease the intensity of the color which prevents the penetration of UV radiation into the colored solution. Then, the photocatalytic process makes it possible to complete the treatment.

The first part of this work is dedicated to the synthesis of ZnO NPs nanoparticles, their characterization by DRX, SEM, TEM, FTIR and photo electrochemistry (PEC) which enabled the establishment of the energy diagram as well as the optimization of the photodegradation operating parameters of the Reactive Blue 19 (RB19) dye under solar radiation.

The second part of the research focuses on the evaluation of the toxicity of two types of dyes namely the anthraquinone dye (RB19) and the bi-azo dye Direct Red 227 (DR227) treated separately and in a binary mixture. The target molecules were treated by the photodegradation process (UV / ZnO) using ZnO calcined at two temperatures 250 and 420 ° C (ZnO250 and ZnO420). DRX, TEM, XPS, BET analyzes were conducted to characterize the catalytic material. ZnO420 was selected as an ecological photocatalyst for the degradation of organic dyes on the basis of the results of cytotoxicity, phytotoxicity and the biodegradability studies.

The Third section of this study highlights the immobilization of ZnO nanoparticles on glass substrates using two methods that are "Spray" and "Spray Pyrolysis". The characterization of ZnO thin films by XRD, Raman, FTIR spectroscopy, EDS, MET, SEM, RPE and XPS allowed us to compare between their optical morphological properties and chemical compositions. The photodegradation of textile dyes (RB19 and DR227) alone and in binary mixture, has been studied in a loop mode reactor. The biodegradability and phytotoxicity of the solutions were also evaluated before and after the photocatalytic treatment.

The last part of this work examines the biological discoloration of the anthraquinone dye (Blue Reagent 19) by using the microorganisms resulting from the activated sludge collected at the outlet of the aeration basin of the WWTP wastewater from Reghaia (Algeria) and in the presence of date pedicels cut into small pieces. The latter served as a co-substrate and support for the microorganisms present in the reaction medium. The parametric study is carried out by varying: the concentrations of activated sludge and date pedicels, the pH, the temperature and the initial concentration of the dye. A maximum elimination yield of 82% is obtained for activated sludge/ date pedicels ratio of 2 at neutral pH, T = 30 ° C and an initial dye concentration which equals 100 $mg.L^{-1}$. We also report that this promising technique permitted the achievement of a 53% yield for an initial RB19 concentration of 3500 $mg.L^{-1}$.

Finally, the coupling of the two treatment processes allowed a reduction in the concentration of the RB19 dye in the treated solution, from 100 to approximately 17.3 $mg.L^{-1}$ after six days of biological treatment followed by total color elimination after 3 hours of photocatalytic treatment under solar radiation in the presence of H_2O_2.

Keywords: biological treatment, photocatalysis, biostimulation, date pedicels, ZnO, Coupling biological treatment and photocatalysis

Sommaire

Liste des figures ..... **a**
Liste des tableaux ..... **d**
Listes des abréviations ..... **e**
Liste des symboles ..... **f**
Introduction générale **7**
Chapitre 1: Synthèse Bibliographique **6**
Introduction **6**
1.1 Les colorants **7**
1.1.1 Généralités sur les Colorants 7
1.1.2 Toxicité des colorants 9
1.2 Procédés de traitement des colorants **10**
1.3 Photocatalyse hétérogène **13**
1.3.1 Généralités 13
1.3.2 Principe 14
1.3.3 Généralités sur l'oxyde de zinc 14
1.3.4 Propriétés structurales 15
1.3.5 Classification du ZnO 16
1.3.6 Mécanisme de dégradation des colorants à l'aide des de ZnO NPs 17
1.3.7 Avantages et inconvénients des photocatalyseurs en suspension ou en forme immobilisés 20
1.3.8 Supports pour matériaux photocatalytiques 21
1.3.9 Méthodes d'immobilisation des photocatalyseurs sur le verre 24
1.4 Procédés biologiques **26**
1.4.1 Le mécanisme de dégradation biologique 26
1.4.2 Biodégradation par les champignons 27
1.4.3 Biodégradation des colorants par les Algues 28
1.4.4 Biodégradation des colorants par les bactéries 30
1.4.5 Biodégradation des colorants par les levures 33
1.4.6 Dégradation biologique par les boues activées 34
1.5 Couplage du traitement biologique et la photocatalyse **36**
Conclusion **40**
Références **41**
Chapitre 2 : Matériel et Méthodes **26**

Introduction **51**
2.1 Matériel et méthodes **51**
2.1.1 Produits chimiques 51
2.2 Méthodes analytiques **52**
2.2.1 Spectrophotométrie UV/Visible 52
2.2.2 La Demande Biologique en Oxygène (DBO_5) 55
2.2.3 La Demande Chimique en Oxygène (DCO) 57
2.2.4 Phytotoxicité des tests de germination sur les graines de Cresson 57
2.3 Techniques de caractérisation des nanocatalyseurs **58**
2.3.1 Diffraction des rayons X 59
2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) 61
2.3.3 Microscopie électronique à balayage 61
2.3.4 Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX) 62
2.3.5 Microscopie Électronique à Transmission (MET) 62
2.3.6 spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 63
2.3.7 Spectroscopie Raman 64
2.3.8 Spectrophotométrie UV-Vis-PIR 64
2.3.9 Spectroscopie photoélectronique à rayons X 66
2.3.10 Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) 67
Conclusion **69**
Références **70**
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de ZnO pour la photodégradation du colorant RB19 sous rayonnement solaire **72**
Introduction **72**
3.1 Synthèse de ZnO **73**
3.2 Caractérisation électrochimique **73**
3.2.1 Préparation de la pastille 73
3.2.2 Préparation de l'électrode de travail 73
3.2.3 Description de la cellule photo-électrochimique 74
3.3 Expérience Photocatalytique **74**
3.3.1 Expérience de réutilisation du catalyseur 74
3.4 Techniques de caractérisation des catalyseurs **75**
3.4.1 La détermination de la température de décomposition des nitrates 75
3.4.2 Caractérisation structurale 76
3.4.3 Caractérisation fonctionnelle. 77

3.4.4 Caractérisation morphologique 78
3.4.5 Caractérisation optique 79
3.4.6 Caractérisation photo-électrochimiques de ZnO 79
3.4.7 Mécanisme de la photocatalyse proposé 81
3.5 Dégradation du colorant textile RB19 par photocatalyse 83
3.5.1 Effet de la dose de catalyseur 83
3.5.2 Effet de la concentration initiale des colorants (C_0) 84
3.5.3 Etude des inhibiteurs de la photocatalyse 86
3.5.4 Etude de régénération du catalyseur 87
Conclusion 89
Références 91
Chapitre 4 : Etude de l'influence de la température de calcination sur l'efficacité photocatalytique du ZnO et évaluation de la cytotoxicité et phytotoxicité des solutions traitées 94
Introduction 95
4.1 Synthèse de ZnO 97
4.2 L'adsorption et la photodégradation des deux molécules RB19 et DR227 97
4.3 Système du mélange binaire 98
4.4 Culture cellulaire et dosage MTT 99
4.5 Caractérisation des nanostructures de ZnO 99
4.5.1 Analyse structurale 99
4.5.2 Analyse fonctionnelle 102
4.5.3 Analyse morphologique et de la composition chimique 103
4.5.4 Étude Brauner Emmet Teller (BET) 105
4.5.5 Résonance paramagnétique électronique (RPE) 105
4.5.6 Cinétique de la photodégradation des colorants 107
4.6 Etude de biodégradabilité 116
4.7 Etude de la Phytotoxicité 117
4.8 Étude des effets de la cytotoxicité des solutions de colorants purs et traitées photocatalytiquement sur lignée cellulaire de macrophages murins bruts 119
Conclusion 121
Références 123
Chapitre 5 : Photo-dégradation d'un mélange de colorants dans un réacteur en mode boucle en utilisant ZnO fixé sur des plaques de verre 129
Introduction 129
5.1 Fixation de ZnO sur le substrat en verre 130

5.1.1 Fixation du ZnO par Spray Pyrolysis....131
5.1.2 Fixation du ZnO par spray....131
5.2 Essais photocatalytiques....132
5.3 Réutilisation et photo-stabilité du catalyseur pour le traitement du mélange de colorants binaires....134
5.4 Caractérisation des nanostructures de ZnO....134
5.4.1 Caractérisation structurale....134
5.4.2 Caractérisation fonctionnelle....136
5.4.3 Caractérisation optique....137
5.4.4 Caractérisation morphologique....138
5.4.5 Résonance paramagnétique électronique (RPE) et spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)....140
5.5 Photo-dégradation des colorants....142
5.5.1 Photo-dégradation du colorant RB19....142
5.5.2 photo-dégradation du colorant DR227....143
5.5.3 Photo-dégradation du mélange des deux colorants....146
5.5.4 Effet de l'intensité de la lampe....149
5.5.5 Effet de l'ajout de H_2O_2....150
5.6 Réutilisation et photostabilité du catalyseur dans le processus de décoloration du mélange binaire :....152
5.7 Étude de biodégradabilité....153
5.8 Études de la phytotoxicité....154
Conclusion....155
Références....157
Chapitre 6 : Couplage du traitement biologique par biostimulation avec le traitement photocatalytique....166
Introduction....166
6.1 Préparation des réacteurs biologiques....168
6.1.1 Caractéristiques physico-chimiques des pédicelles de dattes....168
6.1.2 Procédure expérimentale....169
6.1.3 Composition du milieu nutritif....170
6.1.4 Les boues activées....170
6.1.5 Analyses physicochimiques....170
6.2 Test du couplage du traitement biologique et le traitement photo-catalytique 170

6.3 Biodégradation du colorant Bleu Réactif19 en utilisant les pédicelles de datte comme biostimulant 171

6.3.1 Effet de l'ajout des pédicelles de datte 171

6.3.2 Effet de la masse des boues activées 172

6.3.3 Effet de la masse du co-substrat 173

6.3.4 L'effet du pH 174

6.3.5 Effet de la température 175

6.3.6 Effet de la concentration initiale du colorant 176

6.3.7 Evolution de la concentration en l'azote ammoniacal, phosphates, sulfates, nitrites et nitrates au cours de la dégradation du RB19 177

6.3.8 Etude de la biodégradabilité 180

6.4 Couplage du traitement biologique et photocatalyse 180

Conclusion 182

Références 184

Conclusion Générale 187

Liste des figures

Figure 1. 1: Classification des colorants textiles 8
Figure 1. 2: Représentation schématique des différents procédés de traitement des colorants et leurs avantages et désavantages 12
Figure 1. 3: Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.....15
Figure 1. 4: Les différentes formes allotropiques de ZnO : (a) : Structure de type Rock Salt «NaCl»,(b) : Structure de type «blende», (c) : Structure de type «wurtzite», (d) :Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO.....16
Figure 1. 5: Images de FESEM et MEB pour ZnO (a): 0D, (b): 1D, (c) : 2D, (d): 3D 17
Figure 1. 6: Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO. 19

Figure 2. 1: Spectrophotomètre UV-Visible.....53
Figure 2. 2: Balayage spectral des molécules (a) : RB19, (b) : DR227 à différents pH.....53
Figure 2. 3: (a): Courbe d'étalonnage de la molécule RB19 à λ_{max}= 593 nm et pH libre=5.74 (b): Courbe d'étalonnage de la molécule DR227 à λ_{max} = 542 nm et pH libre = 5.52. 54
Figure 2. 4: Analyse de la DBO_5: les flacons Oxitop IS6 dans l'enceinte de la DBO_5.....56
Figure 2. 5: (a) le réacteur de digestion de la DCO, (b) : Le spectrophotomètre de lecture des valeurs de la DCO. 57
Figure 2. 6: (a) et (b) : test de phytotoxicité, (c) : graines de Cresson avant germination, (d) graines de Cresson après germination.....58
Figure 2. 7: Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l du cristal.....60
Figure 2. 8: Coupe schématique montrant la structure d'un MET avec la position du plan focal du mode diffraction et du plan image du mode image.....63
Figure 2. 9: Schéma de montage du dispositif XPS. 66

Figure 3. 1: Mode de transport d'électron à travers l'électrode ET.....74
Figure 3. 2: Analyse thermique gravimétrique de ZnO-Nit.....75
Figure 3. 3: Diffractogrammes des rayons-X de ZnO calciné pendant 3h (a) : ZnO-Ac à 420 °C (b) : ZnO-Nit à 350 °C.....76
Figure 3. 4: Spectre de FTIR ZnO-Ac préparé par calcination en une étape.....77
Figure 3. 5: Analyse morphologique de ZnO-Ac (a) :TEM, (b) : SEM. 78
Figure 3. 6: Transition optique direct de ZnO-Ac et ZnO-Nit préparé par calcination en une étape. 79
Figure 3. 7: Courbe de Mott-Schottky caractéristique de l'électrode ZnO en présence de Na_2SO_4 (0.1M).....80
Figure 3. 8: Diagramme énergétique de ZnO 82
Figure 3. 9: Effet de la dose de Zn-Ac et ZnO-Nit sur la photodégradation de RB19. 83
Figure 3. 10: Effet de la concentration initiale de RB19 sur le rendement de dégradation, (pH =6.89, m_{ZnO}= 0.25 $g.L^{-1}$).....85
Figure 3. 11: L'effet des inhibiteurs sur la photodégradation de RB19 (pH =6.76, m_{ZnO}= 0.25 $g.L^{-1}$).....87
Figure 3. 12: Cycles de réutilisation de ZnO-Ac pour la dégradation du colorant RB19. 88

Figure 3.13: Caractérisation de ZnO-Ac après six cycles of réutilisation(a): spectre DRX(b): Spectre FTIR , (c) Image MEB.....89

Figure 4. 1: Dispositif expérimental de photodégradation des polluants cibles. 98
Figure 4. 2: Spectre DRX de nanoparticules de ZnO 100
Figure 4. 3: Spectres Raman de ZnO NPs. 101
Figure 4. 4: Spectres FTIR de ZnO NPs.....102
Figure 4. 5: Images MET des nanoparticules de ZnO (a): ZnO_{420}, (b):ZnO_{250}. 103
Figure 4. 6: EDS spectra of ZnO nanoparticle (a): ZnO_{420}, (b):ZnO_{250}.....104
Figure 4. 7: surface BET de ZnO NPs (a): ZnO_{420}, (b): ZnO_{250}.....105
Figure 4. 8: Spectres RPE de ZnO NPs, (a): ZnO_{420}, (b): ZnO_{250} 106
Figure 4. 9: Evolution de la concentration pendant le processus de photolyse 107
Figure 4. 10: Dégradation de RB19 par photocatalyse (pH = 6.56, T = 19 °C, C_0 = 10 mg.L^{-1},C_{ZnO} = 0.5 g. L^{-1}).....108
Figure 4. 11: Résultats de la DCO pour la Solution RB19 et le témoin 110
Figure 4. 12: Photodégradation du colorant DR227 111
Figure 4. 13: photodégradation du mélange binaire des colorants RB19/DR227. (a) : (C = $5_{RB19}/5_{DR227}$ mg.L^{-1}, C_{ZnO} = 0,5 g. L^{-1}, pH = 6,48). (b) : (C_0 = $10_{RB19}/10_{DR227}$ mg.L^{-1}, C_{ZnO} = 0,5 g. L^{-1}, pH = 6,86). 112
Figure 4. 14: Test de phytotoxicité de germination avant et après traitement photocatalytique. 118
Figure 4. 15: Tests de cytotoxicité des colorants étudiés en solution unique avant et après dégradation photocatalytique. 120

Figure 5. 1: Etape de la fixation de ZnO par Spray Pyrolysis. 132
Figure 5. 2: Etapes de fixation de ZnO par Spray 133
Figure 5. 3: (a) : Schéma de l'installation du pilote, (b) : Schéma du réacteur .photocatalytique en mode boucle.(b).....134
Figure 5. 4: Spectre DRX de nanoparticules de ZnO 135
Figure 5. 5: Spectres Raman des couches minces de ZnO. 136
Figure 5. 6: Les spectres FTIR de ZnO NPs.....137
Figure 5. 7: Transitions optiques directes des échantillons de ZnO NPs.....137
Figure 5. 8: Images MEB de ZnO NPs (a) : ZnO_{Spray}, (b) : $ZnO_{Spray\ Pyrolysis}$, Les spectres EDS de ZnO NPs (c) : Spray (d):Spray Pyrolysis. Images MET de ZnO NPs (e et e') : ZnO_{Spray}, (f et f') : $ZnO_{Spray\ Pyrolysis}$. 139
Figure 5. 9: Les spectres RPE de ZnO (a): Spray (b): Spray pyrolysis, (c): Spectre XPS O1s. 141
Figure 5. 10: Evolution de la concentration de RB19 pendant le processus photocatalytique ($Ph_{Spray\ Pyrolysis}$ = 7,21, pH_{Spray} = 7,26, C_0 = 10 mg.L^{-1}, P = 0,186 W).....143
Figure 5. 11: Evolution de la concentration pendant le processus photocatalytique du colorant DR227 ($pH_{Spray\ Pyrolysis}$= 6,46, pH_{Spray} = 6,83, C_0 = 10 mg.L^{-1}, P = 0,186 W).....144
Figure 5. 12: Vitesse des réactions d'adsorption et de la photocatalyse pour les deux colorants RB19 et DR227 en présence des deux couches minces de ZnO.....145
Figure 5. 13: Evolution du rendement de dégradation au cours du processus photocatalytique ($pH_{Spray\ Pyrolysis}$ = 7,19, pH_{Spray} = 6,53, C_0 = 5_{RB19} / 5_{DR227} mg.L^{-1}, P = 0,186 W) 147

Figure 5. 14: Evolution du rendement de dégradation pendant le processus photocatalytique (pH_{30W} = 7,19, $pH_{0,186W}$ = 6,37, $pH_{9,2 * 10\text{-}2\ W}$ = 7,11, C_0 = 5_{RB19} / 5_{DR227} mg.L^{-1}) 150
Figure 5. 15: Evolution du rendement de dégradation au cours du procédé photocatalytique ($pH_{\text{sans } H2O2}$= 6.37, $pH_{6\ mM}$ = 6,73, $pH_{12\ mM}$ = 7,01, C_0 = 5_{RB19} / 5_{DR227} mg.L^{-1}, P = 0,093 W). 151
Figure 5. 16: Dégradation photocatalytique du mélange binaire de colorants en présence de la couche mince de ZnO préparé par Spray Pyrolysis en plusieurs cycles de réutilisation (P = 0,093 W), (a): Cinétiques de dégradation photocatalytique, (b): nombre de cycle de dégradation.....152
Figure 5. 17: spectre de DRX de nanoparticules de ZnO avant et après 20 cycles de photodégradation.....153
Figure 5. 18: test de biodégradabilité du mélange de colorants binaires avant et après dégradation photocatalytique (C_0 = (5_{RB19} / 5_{DR227}) mg.L^{-1}, P = 0,093 W). 154
Figure 5. 19: test de phytotoxicité du mélange de colorants binaires avant et après dégradation photocatalytique (C_0 = (5 $_{RB19}$ / 5 $_{DR227}$) mg.L^{-1}, P = 0,093 W). 155

Figure 6. 1: Evolution de la dégradation du RB19 en utilisant deux milieux différents par la mesure du rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30°C, 1 g.L^{-1} de boues activées, 0,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes). 171
Figure 6. 2: Effet de la concentration des boues activées sur la dégradation du RB19 en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30°C, 0,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes). 173
Figure 6. 3: Effet de la concentration des pédicelles de dattes du sur la dégradation du RB19 en mesurant quotidiennement le rendement de dégradation et le pH. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30 °C, 3 g.L^{-1} de boues activées). 174
Figure 6. 4: Effet du pH sur la décoloration du BR19 en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30°C, 3 g.L^{-1} de boues activées, 1,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).....175
Figure 6. 5: Effet de la température sur la dégradation de RB19 en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, 3 g.L^{-1} de boues activées, 1,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).....176
Figure 6. 6: Effet de la concentration initiale de RB19 sur la dégradation en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (T= 30°C, 3 g.L^{-1} de boues activées, 1.5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).....177
Figure 6. 7: Evolution de la concentration de l'azote ammoniacal lors de la dégradation du RB19. 178
Figure 6. 8: Evolution de la concentration des nitrites et nitrates lors de la dégradation du RB19. 178
Figure 6. 9: Evolution de la concentration des sulfates lors de la dégradation du RB19. 179
Figure 6. 10: Evolution de la concentration des phosphates lors de la dégradation du RB19. 179
Figure 6. 11: Couplage du traitement biologique et photocatalytique.....181

Liste des tableaux

Tableau 1. 1: Quelques avantages et inconvénients de l'utilisation des photocatalyseurs en suspension et fixé sur un support.....20
Tableau 1. 2: Exemples de supports de photocatalyseur ZnO cités dans la littérature.....22
Tableau 1. 3: Les techniques d'immobilisation de ZnO sur les plaques de verre.....25

Tableau 2. 1: Caractéristique des colorants RB19 et DR227 51
Tableau 2. 2: Le facteur de dilution en fonction du volume de la solution pour la détermination de la DBO_5.....56

Tableau 3. 1: Propriétés physico-chimique de ZnO. 77
Tableau 3. 2: Comparaison de la localisation des bandes et du gap optique avec la littérature 83
Tableau 3. 3: Rendement maximal de dégradation des molécules organiques en présence du ZnO, obtenu par différentes études rapportées dans la littérature. 86
Tableau 3. 4: Résultats de l'élimination de la DCO 87

Tableau 4. 1: Comparaison des performances de dégradation photocatalytiques de différents mélanges de colorants avec divers photocatalyseurs. 114
Tableau 4. 2: Comparaison des constantes de vitesse cinétique K de la photodégradation des colorants en utilisant les deux films de ZnO préparés. 115
Tableau 4. 3: Biodégradabilité des systèmes étudiés (ZnO_{420}=0.5 $g.L^{-1}$, t=240min).....116

Tableau 5. 1: Comparaison des performances photocatalytiques de divers photo-catalyseur cité dans la littérature pour la dégradation des colorants et des mélanges binaires de colorants. 148
Tableau 5. 2: Comparaison des constantes cinétiques de vitesse K des deux colorants en utilisant les deux films synthétisé de ZnO. 149
Tableau 6. 1: Caractéristiques physico-chimiques des pédicelles de dattes coupés en petits dés. 169
Tableau 6. 2: Résultats de l'analyse chimique des pédicelles de dattes ……..169

Listes des abréviations

Abréviation	Signification
ATG	analyses thermiques gravimétriques
BET	Étude Brauner Emmet Teller
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO_5	Demande Biochimique en Oxygène (5 jours)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ET	Electrode de travail
FT-IR	Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier
IG	L'indice de germination
MAT	Matières Azotées Totales
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MES	Matière En Suspension
MET	Microscope Électronique à Transmission
pH	Potentiel Hydrogène
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
RPE	Résonance Paramagnétique Électronique
SCE	Electrode de référence au calomel
ST	Sucres Totaux
STEP	Station d'épuration
UV	Ultra Violet
VIS	Visible
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X
ZnO	Oxyde de zinc

Liste des symboles

Symbole	Description	Unité
a, b, c	Paramètre de maille	[Å]
C	Concentration en polluants	[$mg.L^{-1}$]
C0	Concentration initiale en polluant	[$mg.L^{-1}$]
C_t	Concentration du colorant au temps t	[$mg.L^{-1}$]
C_{sc}	Capacitance	[$F^2.cm^2$]
c	Célérité de la lumière dans le vide (c = $2,9979.10^8$)	[$m.s^{-1}$]
D	Taille moyenne des cristallites	[nm]
dhkl	Distance interréticulaire	[Å]
Eg	Energie de gap de la bande interdite	[eV]
E_λ	Energie d'un photon pour une longueur d'onde donnée	[eV]
E_{fb}	Potentiel de la bande plate	[V]
g	Gravité	[$m.s^{-2}$]
h	Constante de Planck (h = 6,6261.10-34 J.s)	[J.s]
hkl	Indice de Miller	[Å]
H_0	Champ magnétique statique	[mT]
h	Energie photonique	[eV]
k_{app}	Constante de vitesse apparente	[min^{-1}]
L	Longueur de la plaque de verre	[m]
M	Poids moléculaire	[g.mol]
me	Masse au repos de l'électron (me = $9,1093.10^{-31}$ kg)	[kg]
NA	Nombre d'Avogadro (NA = $6,0221.10^{23}$ mol^{-1})	[mol^{-1}]
N_D	Densité électronique	[cm^{-3}]
n	Ordre de l'équation	[/]
P_{exp}	Densité expérimentale	[$g.cm^{-3}$]
Q	Débit	[$m^3.s^{-1}$]
S	Surface spécifique	[$m^2.g^{-1}$]
t	Temps	[s]
T	Transmission	[/]
Vr	Volume réactionnel global	[mL]
Z	Nombre de motifs par maille	[V]
α_{abs}	Coefficient d'absorption optique	[cm^{-1}]
β	Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense	[rad]
β_{Bohr}	Magnétron de Bohr de l'électron	[$L.mg^{-1}$]
ε	Constante diélectrique	[/]
λ	Longueur d'onde	[nm]
θ	Angle de diffraction de Bragg	[°]
V	Fréquence	[KHz]
Γ	Débit par unité de longueur	[$m^3.\ s^{-1}.\ m^{-1}$]
μ_{Bohr}	Moment de Bohr (μ_{Bohr} = $9,2710^{-24}$ $J.T^{-1}$)	[$J.T^{-1}$]

Introduction générale

Le progrès technologique dans tous les domaines en ce dernier siècle s'est accompagné par la pollution environnementale, qu'il s'agisse de l'air, de l'eau ou du sol. C'est l'un des problèmes majeurs auxquels le monde fait face aujourd'hui. Dans les pays en développement, la pollution des matrices d'eau est un grand problème car les effluents industriels sont rejetés dans l'environnement, non traité ou sans traitement approprié, pour éviter la complexité et l'investissement de capitaux pour la mise en place de stations d'épuration, défiant ainsi absolument les normes environnementales. Les polluants de l'eau comprennent les déchets domestiques, les colorants, les substances toxiques matières organiques, insecticides, pesticides, déchets chimiques, métaux lourds, etc. Parmi ceux-ci, les colorants synthétiques sont des contributeurs importants car leur taux de production annuel est assez élevé, autour de 7.10^5 tonnes, et ils sont employés dans diverses industries comme le textile, les cosmétiques, le cuir, l'impression du papier, la tannerie, l'alimentaires, etc.. Des colorants organiques auparavant naturels dérivés de plantes, champignons, lichens, etc. étaient en usage, mais vers le début du vingtième siècle, les colorants synthétiques ont commencé à les remplacer en raison de la rentabilité de leur synthèse et de la diversité des couleurs qui peuvent être obtenues [1]. De nos jours, il y a plus de 100 000 colorants disponibles dans le commerce. L'industrie textile représente les deux tiers du marché total des colorants [2] et génère de manière significative des effluents contaminés [3,4]. les procédés de teinture ont en général un faible rendement et le pourcentage de la perte des colorants dans l'effluent peut atteindre jusqu'à 50 % [5].Chaque tonne de textile nécessite environ 30 tonnes d'eau pour le processus de teinture, tandis que chaque tonne de teinture produite nécessite en moyenne 200 tonnes d'eau [6]. Chaque année, près de 140 000 tonnes de colorants synthétiques sont perdues dans le environnement en raison du processus de teinture [7].

Les eaux usées textiles sont très diverses en composition chimique due à la présence d'un grand nombre de colorants et de nombreux réactifs chimiques utilisés dans le traitement [8].

Beaucoup d'entre eux sont même fabriqués à partir de cancérogènes connus comme la benzidine et autres composés aromatiques [9]. Les teintures et leurs produits de dégradation sont capables de provoquer plusieurs troubles de la santé humaine tels que nausées, hémorragie, ulcération de la peau et des muqueuses [10], et de graves dommages aux reins, au foie, au cerveau, au système reproducteur et au système nerveux central [11]. Les effluents contenant des colorants textiles sont fortement coloré et donc désagréable esthétiquement. Dans l'eau, plusieurs colorants sont visible à très faible concentrations [12].

Les eaux usées colorées sont une source importante d'eutrophisation et de perturbations de la vie aquatique. Ils interfèrent avec la pénétration de la lumière du soleil et la solubilité des gaz, inhibent la photosynthèse aquatique et épuisent le niveau d'oxygène dissous, donc considéré comme nocif pour la croissance des organismes aquatiques la faune et la flore [13,14]. Les inquiétudes suscitées par les effets dangereux des colorants ont conduit à des réglementations plus strictes pour le rejet des eaux usées colorées. En parallèle avec les efforts de minimisation de la pollution, des recherches sont en cours pour le développement des méthodes efficaces de traitement des eaux usées. Les procédés existants de décoloration se composent de physiques, chimiques, physico-chimiques, et biologiques, mais aucun d'entre eux n'a vraiment réussi. De plus, ils génèrent souvent d'énormes quantités de boues en tant que polluants secondaires, en plus d'être coûteux et énergivores [15]. Les options biologiques, bien que compétitives et respectueuses de l'environnement, sont plutôt inefficaces pour décolorer les eaux polluées [16]. Jusqu'à présent, une méthode unique et universelle, capable de dégrader complètement ces colorants et en même temps réalisable économiquement, est loin d'être de portée en raison des propriétés améliorées des colorants qui les rendent résistants à la dégradation chimique, photocatalytique et biologique.

À la recherche de procédures de traitement efficaces, des recherches récentes ciblent les méthodes déjà existantes et les combine afin de développer le potentiel des technologies hybrides. Différentes méthodes physico-chimiques seules ou associées à divers autres procédés d'oxydation avancée (AOP) sont couplées et mises en œuvre pour le traitement des eaux usées de teinture. Même les systèmes biologiques, avec des combinaisons entre eux-mêmes ou fusionnés avec les AOP et physico-chimiques existants, sont également employés pour des résultats attrayants [17]. Ainsi l'objectif de cette thèse est la mise en œuvre d'un procédé de traitement des eaux basé sur le couplage de la dégradation biologique par stimulation et un procédé photocatalytique respectueux de l'environnement dans le but d'éliminer des molécules organiques récalcitrantes.

Plan de l'étude

Le travail expérimentale présenté dans ce document est divisé en quatre parties essentielles.

Le but de la première partie réside dans l'examen de l'activité photocatalytique du semi-conducteur ZnO sous rayonnement solaire pour la dégradation du colorant Bleu Réactif19 (RB19). La synthèse de ZnO NPs est réalisée à base de deux précurseurs nitrates de zinc (ZnO-Nit) et acétate de zinc (ZnO-Ac). Les catalyseurs préparés sont caractérisés par DRX, MEB, TEM, IR, leur caractérisation par photo électrochimie (PEC) nous permet d'élaborer le

diagramme énergétique et de proposer un mécanisme de photodégradation de la molécule cible. L'étude des différents paramètres mis en jeu durant le processus photocatalytique sous rayonnement solaire, tel que la concentration du semi-conducteurs, la concentration du polluant ainsi que les essais scavengers, nous ont permis de sélectionner les conditions opératoires optimales [18].

Dans la deuxième partie est examinée l'influence de la température de calcination sur l'efficacité photocatalytique du ZnO pour la dégradation et la réduction de la toxicité des colorants sélectionnés à savoir le Bleu Réactif 19 (RB19) et le Rouge Directe 227 (DR227) en travaillant sous rayonnement UV pour mieux contrôler les paramètres opératoires. En vue de s'approcher des cas réels des rejets industriels, des mélanges binaires des deux colorants ont été étudiés. La caractérisation des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode de calcination en une étape en adoptant deux températures 250 et 420 °C, nous permet de faire la comparaison entre les propriétés structurale, optique et morphologique des deux catalyseurs. L'étude de la cytotoxcité, phytotoxicité et la biodégradabilité des solutions après traitement photocatalytique nous permet de sélectionner le meilleur photocatalyseur.

La troisième partie est consacrée à l'immobilisation des nanoparticules ZnO sur un substrat en verre en utilisant deux méthodes de fixation « Spray » et « Spray Pyrolysis ». La caractérisation des couches minces de ZnO par DRX, spectroscopie Raman FTIR, EDS, MET, SEM, RPE et XPS nous a permis de faire une comparaison entre leurs propriétés morphologiques optiques et analyser leurs compositions chimiques. La photodégradation des colorants textiles (RB19 et DR227) seuls et en mélange binaire, est ensuite étudiée dans un réacteur en mode boucle. La biodégradabilité et la phytotoxicité des solutions ont été également évaluées avant et après traitement photocatalytique.

Le quatrième partie est consacrée à l'étude de la décoloration biologique de l'eau polluée par le colorant anthraquinonique (Bleu Réactif 19) en utilisant les microorganismes issus des boues activés prélevées à la sortie du bassin d'aération de la STEP des eaux usées de Reghaia (Algérie), en présence des pédicelles de dattes coupés en petits morceaux. Ces derniers ont servi de co-substrat et support pour les microorganismes présents dans le milieu réactionnel. L'étude paramétrique est réalisée en faisant varier : la concentration des boues activées, la concentration des pédicelles de datte, le pH, la température et la concentration initiale du colorant. Le suivi de l'évolution des nitrates, nitrites et azote ammoniacal au cours de la

cinétique de dégradation biologique du colorant RB19 est aussi réalisé. Enfin, la faisabilité du couplage des deux procédés biologique et photocatalytique est examinée.

Références

[1] S. Benkhaya, S. M' rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, Inorg. Chem. Commun. 115 (2020) 107891. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891.

[2] R.G. Saratale, G.S. Ghodake, S.K. Shinde, S.K. Cho, G.D. Saratale, A. Pugazhendhi, R.N. Bharagava, Photocatalytic activity of CuO/Cu(OH)2 nanostructures in the degradation of Reactive Green 19A and textile effluent, phytotoxicity studies and their biogenic properties (antibacterial and anticancer), J. Environ. Manage. 223 (2018) 1086–1097. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.072.

[3] P. Kaur, J.P. Kushwaha, V.K. Sangal, Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study, J. Hazard. Mater. 346 (2018) 242–252. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.044.

[4] A. Khataee, M. Kıranşan, S. Karaca, M. Sheydaei, Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 74 (2017) 196–204. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014.

[5] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, Biotechnol. Res. Innov. 3 (2019) 275–290. https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001.

[6] E. Routoula, S. V. Patwardhan, Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential, Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 647–664. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03737.

[7] I. Ayadi, Y. Souissi, Chemical Synonyms, Molecular Structure and Toxicological Risk Assessment of Synthetic Textile Dyes: A Critical Review, J. Dev. Drugs. 05 (2015). https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000151.

[8] S. Jorfi, S. Pourfadakari, B. Kakavandi, A new approach in sono-photocatalytic degradation of recalcitrant textile wastewater using MgO@Zeolite nanostructure under UVA irradiation, Chem. Eng. J. 343 (2018) 95–107. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.067.

[9] N. Mathur, P. Bhatnagar, P. Sharma, Review of the Mutagenicity of Textile Dye Products., Univers. J Env. Res Technol. 2 (2012) 1–18.

[10] A.E. Al Prol, Study of Environmental Concerns of Dyes and Recent Textile Effluents Treatment Technology: A Review, Asian J. Fish. Aquat. Res. 3 (2019) 1–18. https://doi.org/10.9734/ajfar/2019/v3i230032.

[11] S.A. Qamar, M. Ashiq, M. Jahangeer, A. Riasat, M. Bilal, Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes–A review, Case Stud. Chem. Environ. Eng. 2 (2020) 100021. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100021.

[12] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, J.

Environ. Sci. (China). 65 (2018) 201–222. https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011.

[13] A. Sinha, S. Lulu, S. Vino, S. Banerjee, S. Acharjee, W. Jabez Osborne, Degradation of reactive green dye and textile effluent by Candida sp. VITJASS isolated from wetland paddy rhizosphere soil, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 5150–5159. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.004.

[14] N. Jaafarzadeh, A. Takdastan, S. Jorfi, F. Ghanbari, M. Ahmadi, G. Barzegar, The performance study on ultrasonic/Fe3O4/H2O2 for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment, J. Mol. Liq. 256 (2018) 462–470. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.047.

[15] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D. V. Pinjari, N.M. Mahamuni, A.B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, J. Environ. Manage. 182 (2016) 351–366. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090.

[16] J. Shah, M.R. Jan, F. Khitab, Sonophotocatalytic degradation of textile dyes over Cu impregnated ZnO catalyst in aqueous solution, Process Saf. Environ. Prot. 116 (2018) 149–158. https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.008.

[17] N.Y. Donkadokula, A.K. Kola, I. Naz, D. Saroj, A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 19 (2020) 543–560. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z.

[18] S. Cherif, H. Yazid, G. Rekhila, Z. Sadaoui, M. Trari, Optik The optical and photo-electrochemical characterization of nano-ZnO particles and its application to degradation of Reactive Blue 19 under solar light, Optik (Stuttg). 238 (2021) 166751. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166751.

Chapitre 1: Synthèse Bibliographique

Introduction

Dans la partie bibliographique de ce travail, nous avons essayé de donner en premier lieu un aperçu général sur l'origine de la couleur et la classification des colorants et les techniques utilisées pour leurs éliminations des eaux puisqu'ils sont connus comme des produits réfractaire et qui peuvent devenir toxiques après leur décomposition dans la nature. En effet, la disponibilité décroissante des ressources en eau et leurs dégradation croissante ont favorisé le développement des projets de recherches sur des technologies plus efficace puisque les procédés de traitement conventionnels des eaux usées à dégrader les polluants biorécalcitrants et/ou toxiques tels que les colorants azoïques ont montrés une certaine incapacité.

En second lieu une attention bien particulière a été donnée à la synthèse bibliographique sur les méthodes de traitements des eaux usées contaminées par les colorants textiles et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu des radicaux hydroxyles très réactifs et très oxydants, qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'à la minéralisation totale (transformation en CO_2 et H_2O et hétéroatomes). L'accent est mis surtout sur la photocatalyse hétérogène par ZnO en passant par la structure et le mécanisme de la photodégradation de ZnO. Les semi-conducteurs peuvent être utilisé en suspension ou bien en forme immobilisé d'où nous avons montré les avantages et les inconvénients des différentes formes ainsi que les différents supports et les différentes méthodes d'immobilisation dans la littérature.

Par la suite, nous avons fait une revue sur les derniers travaux dans les procédés biologique, le traitement biologique se fait par deux mécanismes essentiels : la biodégradation ou l'adsorption par la biomasse vivante/morte, notamment les bactéries, les champignons, les levures, les algues et les plantes. En général, ces procédés sont peu coûteux, respectueux de l'environnement et pourraient être appliqués à une large gamme de colorants, bien qu'ils présentent également certains inconvénients, notamment le temps requis pour les procédés.

Vers la fin de ce chapitre, nous avons essayé de montrer l'intérêt de coupler les deux procédés traitement biologique/photocatalyse. Cette approche apparait donc comme une alternative plus ciblée, moins couteuse et environnementalement moins controversée que les procédés drastiques appliqués actuellement pour le traitement des effluents contaminés.

1.1 Les colorants

1.1.1 Généralités sur les Colorants

Les colorants peuvent généralement être définis comme des matières colorées qui sont naturelles (sources animales, végétales ou minérales) ou synthétiques servant à colorer les matériaux. Les colorants naturels sont ceux qui sont dérivés ou extraits provenant de sources naturelles, telles que les animaux, les fleurs, les racines, les mollusques, les minéraux, etc. L'utilisation de colorants naturels est avantageuse car ils sont relativement non toxiques et renouvelables dans la nature, mais leur utilisation n'est pas rentable dans le contexte industriel, et ils ne donnent pas une même teinte uniforme par rapport aux colorants synthétiques. Les colorants naturels peuvent encore être utilisés dans les usages domestiques et opérations à petite échelle [1].

Les colorants sont des composés organiques chromogènes solubles dans l'eau ou dans l'huile. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d‘une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l‘origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d‘application et d‘utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l‘abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l‘oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes. Les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l‘environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [2–4].

La plupart des colorants sont d'origine synthétique : des molécules organiques complexes qui contiennent deux composants principaux : les chromophores et les auxochromes. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les chromophores sont généralement récepteurs d'électrons et responsable de la formation de la couleur et fréquemment contiennent des hétéroatomes comme N, O et S, avec des électrons non liés. Les chromophores collectifs incluent **- N=N-** (azo), **=C=O** (carbonyle), **=C=C=**, **C_NH**, **– -CH=N-**, **NO** ou **N-OH** (nitroso), **-NO2** ou **NO-OH** (nitro) et **C_S** (soufre) [5]. Les auxochromes sont des donneurs d'électrons et peuvent augmenter la couleur en améliorant la solubilité et l'adhérence de la couleur à la fibre. Les auxochromes représentent **−NH_2**, **NHR**, **-COOH**, **-OH**, **- OCH3**, **-NR_2**, **-SO3H** [6]. Les colorants textiles sont classés en fonction de

leur structure chimique (colorants azoïques, colorants nitro, indigo colorants, colorants anthraquinoniques, colorants phtaléine, colorants triphénylméthyle, colorants nitrés, etc.) ou leurs application industrielle [7]. La figure 1 présente la classification des colorants textiles.

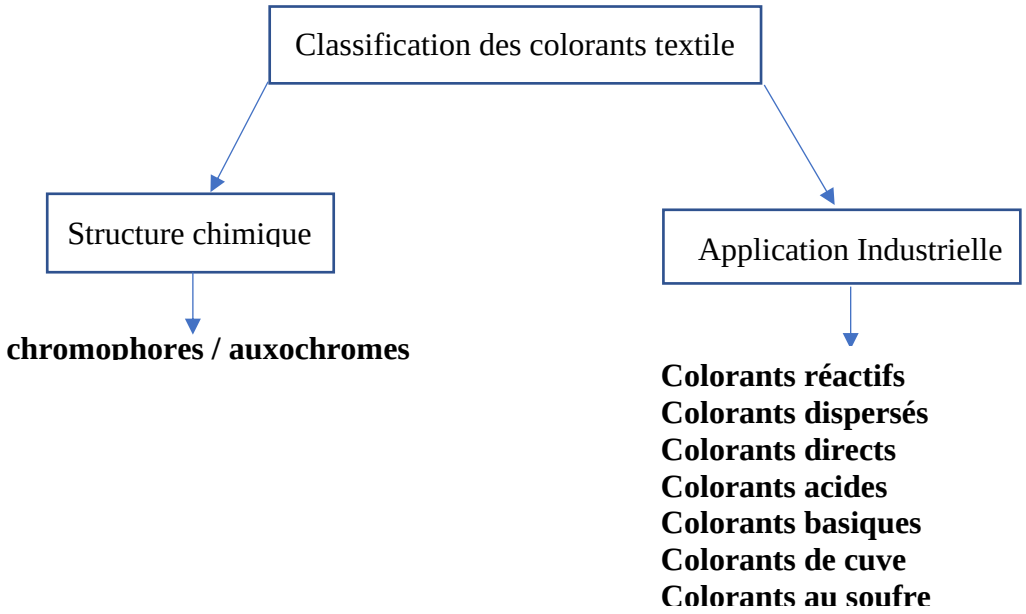


Figure 1. 1: Classification des colorants textiles

Chaque année, des milliers de colorants différents sont utilisés commercialement dans diverses industries tels que les plastiques, les tapis, l'impression de papier, le cuir, les aliments et les textiles. Dans le processus de génération de la couleur des produits dans les industries, de grands volumes d'eau sont utilisés, ce qui implique la génération d'une énorme quantité d'eaux usées colorées. Les effluents colorés sans traitement approprié sont stables et peuvent rester longtemps dans l'environnement. Par conséquent, l'élimination des colorants des eaux usées industrielles est un défi important dans le traitement des eaux usées industrielles [8].

Les usines textiles sont considérées comme l'un des secteurs industriels les plus polluants. Les colorants organiques en représentent une part considérable.la production de teinture peut varier entre 10^4 et 7×10^5 tonnes par an et les pertes sont estimées à environ 2 % pendant la production et environ 10 % lors de l'application [9–11].

Près de 85% de la teinture ne se fixent au tissu que lors de la teinture, et le reste est gaspillé avec les effluents. Ces effluents peuvent contenir une charge organique élevée qui comprend un mélange complexe de polluants toxiques tels que colorants, solvants détergents, tensioactifs, biocides, pigments, métaux lourds et autres substances organiques et inorganiques [12]. La haute solubilité dans l'eau, la stabilité thermique et une variété de couleurs persistantes sont

quelques-unes des caractéristiques attrayantes qui font des colorants azoïques et anthraquinoniques un choix distinctif pour les industriels [13].

Ces eaux usées ont un impact négatif sérieux sur les milieux aquatiques et les eaux souterraines [14] en raison de la couleur élevée, de la forte demande chimique en oxygène, de la faible biodégradabilité, du pH fluctuant et de la température élevée des eaux usées rejetées [15]. Cependant, la réduction de ces indicateurs à des niveaux inférieurs aux limites réglementaires données n'élimine pas nécessairement toute la toxicité des eaux usées [16]. La présence de colorants dans les matrices d'eau est potentiellement nocive pour toutes les formes de vie, car leur structure complexe les rend résistant à une variété d'agents oxydants et au rayonnement solaire et certains d'entre eux sont hautement toxiques, mutagènes et cancérigènes [17]. Malheureusement, la plupart des colorants réactifs peuvent générer un grand nombre d'amines aromatiques cancérigènes pendant le processus de décomposition, ce qui est une source supplémentaire de problèmes de santé [18]. Une élimination inadéquate des effluents mentionnés peut avoir un impact significatif sur le milieu aquatique en altérant leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques [19]. Récemment, des colorants textiles dispersés ont été détectés avec de fortes concentrations dans les eaux de surface de deux rivières situées à Monastir (Tunisie) et fortement contaminées par des déchets textiles [20].

Les eaux usées textiles non ou mal traitées, une fois rejetées dans l'environnement, peuvent être nocives pour les êtres vivants et la santé publique. Quelques travaux de recherche ont été menés sur la toxicité des effluents de teinture textile avec diverses espèces [21,22].

1.1.2 Toxicité des colorants

L'accumulation du bleu de méthylène dans les organes animaux et humains provoque une irritation de la peau, des brûlures oculaires, une dyspnée et une dermatite [23]. Le violet de cristal (CV), un colorant cationique industriel, a été largement utilisé dans les industries de la teinture, la médecine vétérinaire, comme produit dermatologique et marqueur biologique, pour contrôler la croissance des champignons et des parasites intestinaux. Le colorant CV est considéré comme toxique, il provoque à la fois des irritations de la peau et des yeux, des problèmes d'ingestion, d'inhalation et même le cancer en raison de sa nature toxique et mutagène [24].

Ribeiro *et al*. (2014) ont évalué la toxicité du Rouge Dispersé 1 (DR 1) pour l'espèce *Girardiatigrina* et ils ont montré que DR 1 altère la régénération et la fécondité, enregistrant

une toxicité CE_{50} médiane, de 75 et 152 $mg.L^{-1}$ pour les nouveau-nés et les adultes de *Girardiatigrina*, respectivement [25].

Les teintures textiles peuvent provoquer la mort massive d'espèces, notamment chez les poissons, détériorer l'équilibre écologique et réduire la capacité d'auto-épuration des matrices d'eau qui reçoivent ces teintures, entraînant ainsi l'épuisement des plans d'eau. Plusieurs études ont rapporté les effets toxiques des colorants textiles sur les embryons de poisson zèbre [4].

Liang *et al*.(2018), ont constaté que les effluents des usines de traitement de teinture textile (TDP) étaient toxiques pour divers organismes indicateurs (avec une unité toxique (TU) allant de 3,56 à 58,82 pour *Vibrio fischeri*; et 28,57- 71.43 pour *Desmodesmus subspicatus*, indiquant qu'une certaine toxicité est restée dans l'effluent rejeté [16].

Les colorants Blue Réactif 19 et Noir Réactif ont montré la toxicité la plus élevée contre *D. Magna* (16 facteur de toxicité) et *V. Fischeri* (32 facteur de toxicité) après décoloration enzymatique [26]. Le colorant Vert Malachite est connu pour être un multi-organes toxique, affectant les systèmes immunitaire et reproducteur et possédant des propriétés génotoxiques et cancérigènes [27].

L'évaluation de la phytotoxicité avec *Cicer arietinum* a révélé que les graines exposées à des effluents de teinture non traités présentaient une croissance considérablement plus faible, inhibait les paramètres biochimiques et enzymatiques par rapport à celles exposées aux effluents textiles traités [28].

1.2 Procédés de traitement des colorants

En raison du niveau de risque élevé des effluents textile non traités, de nombreuses méthodes et stratégies de traitement ont été utilisées pour dégrader les colorants et minimiser le risque [29].

D'autre part, la prise de conscience s'est également accrue à propos de la pollution de l'eau dans le monde, et les gens ont également commencé à se rendre compte que l'eau n'est plus une source illimitée.

Un processus de traitement de l'eau idéal devrait avoir la capacité de minéraliser tous les composants organiques toxiques complètement sans laisser de sous-produits nocifs. les procédés biologiques, chimiques ou des traitements physiques, ou leurs combinaisons peuvent être appliqués pour purifier l'eau. Le choix du procédé de traitement de l'eau approprié dépend de la nature du polluant présent dans l'eau, et du niveau de contamination admissible dans l'eau.

Plusieurs méthodes de traitement des eaux usées sont actuellement en pratique avec des degrés de réussite variable. La figure 1.1 illustre une représentation schématique de différentes technologies de traitement. Chaque processus a des lacunes et des avantages.

Différentes méthodes physiques telles que les procédés de filtration membranaire (nanofiltration, osmose inverse, électrodialyse, . . .) et les techniques d'adsorption sont largement répandues. L'inconvénient majeur des procédés membranaires est qu'ils ont une durée de vie limitée avant que l'encrassement de la membrane ne se produise et le coût du remplacement périodique doit donc être inclus dans toute analyse de leur viabilité économique. Le charbon actif est largement utilisé comme adsorbant pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Cependant, le coût de l'exploitation du charbon actif est élevé. Problèmes de régénération et difficulté de séparation des eaux usées après utilisation (pour la forme poudre) sont les deux préoccupations majeures de l'utilisation de ce matériau [30].

Les méthodes chimiques telles que l'électrochimie, la coagulation-floculation et les Procédés d'oxydation avancés (POA) sont largement appliqués. Les méthodes électrochimiques bien qu'elle présentent l'avantage de la non génération des boues et ne demandent pas l'addition des produits chimiques mais le cout de l'électricité est très élevé, de plus elle sont moins efficace que d'autre méthodes [31,32].

La coagulation enlève partiellement la couleur et réduit également la DCO selon le coagulant utilisé. Au moins quatre difficultés majeures se présentent dans le processus de coagulation. Le premier est que le recyclage des produits chimiques coûteux utilisés dans le processus de coagulation n'est pas possible. Deuxièmement, les colorants hautement solubles dans l'eau résistent à la coagulation ou nécessitent l'utilisation des quantités plus élevées de coagulants, ces deux paramètres augmentent le coût énormément. Troisièmement, des déchets solides coagulés colorés sont générés, ce qui exige également des voies et moyens de disposition législative. Le quatrième ou peut-être l'inconvénient le plus grave est la toxicité des boues produites et l'augmentation dans la teneur en solides totaux dissous (TDS) dans les eaux usées traitées. Malgré toutes ces limitations, la décoloration des eaux usées textiles et la recherche dans ce domaine s'est poursuivi sans relâche [33].

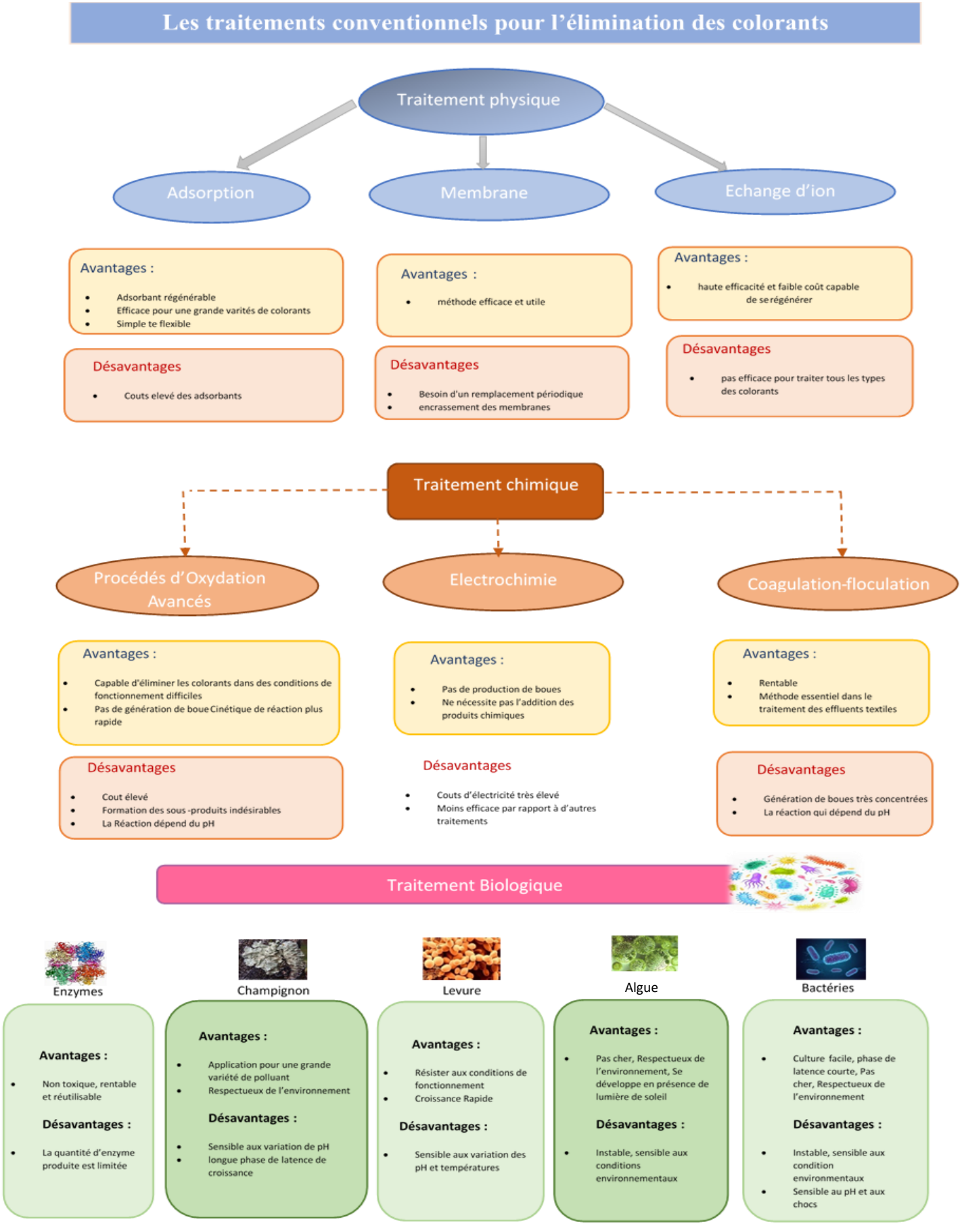


Figure 1. 2: Représentation schématique des différents procédés de traitement des colorants et leurs avantages et désavantages

En outre, les processus oxydants avancés (POA) apparaissent comme des options prometteuses pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées, comme les colorants textiles.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) basés sur la génération in situ d'espèces hautement réactives ($OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$) qui peuvent minéraliser les contaminants organiques en composés relativement inoffensifs (CO_2, H_2O). Ces POAs incluent H_2O_2/UV, O_3/UV, Procédés H_2O_2/O_3/UV, ZnO/UV et ultraviolet sous vide (UVV). Parmi les POA, l'oxydation photocatalytique, en raison de ses nombreuses caractéristiques uniques, sensibilisé par un photocatalyseur semi-conducteur tel que ZnO/UV, a reçu beaucoup d'attention ces dernières années comme alternative au traitement des eaux polluées par les composés organiques toxiques [32,34].

Le traitement biologique peut présenter une alternative peu coûteuse économique, simple et respectueuse de l'environnement produisant moins de boues et nécessitant moins de réactifs. En plus d'être de nature économique, il peut conduire à minéralisation des colorants [35]. L'élimination des polluants de l'environnement par des méthodes biologiques présente des avantages significatifs par rapport à d'autres méthodes en raison de l'adaptabilité de divers micro-organismes dans la dégradation de divers composés. Les colorants peuvent subir une dégradation biologique en utilisant les microorganismes des boues activées en conditions aérobie et anaérobie, par les enzymes purifiés, les champignons, les levures, les algues et les bactéries, ces micro-organismes sont capables de biodégrader et/ou de biosorber les colorants dans les eaux usées [36]. De nombreux travaux démontrent la capacité de différents micro-organismes à dégrader les colorants mais ils nécessitent souvent une acclimatation préalable ou des exigences nutritionnelles particulières [37].

1.3 Photocatalyse hétérogène

1.3.1 Généralités

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée d'une grande complexité regroupant une variété importante de réactions. Il permet de dégrader une multitude de composés non biodégradables connus (colorants, aromatiques, organohalogénés, composés phénoliques…) entrainant la minéralisation totale de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments pharmaceutiques. La première publication comportant le terme photocatalyse traitait de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium [38].

1.3.2 Principe

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque, appelé aussi catalyseur.

Le semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semiconducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques,communément appelées des trous noté h^+, et une surcharge d'électron noté e^- sont créées dans le matériau. Donc la photocatalyse nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur pour que la réaction d'oxydation puisse avoir lieu. Un photocatalyseur idéal est photostable, chimiquement inerte et disponible à un prix abordable. Plusieurs semi-conducteurs ont été signalés comme prometteurs pour le traitement de l'eau, tels que TiO_2, ZnO, WO_3, CdS, MoS_2, $BiVO_4$. ZnO a montré son efficacité pour la dégradation de plusieurs types de polluants [39–42].

1.3.3 Généralités sur l'oxyde de zinc

Bien que l'oxyde de zinc présente des propriétés similaires au TiO_2, il a un potentiel intéressant dans le domaine du visible. L'oxyde de zinc ZnO, est un matériau non toxique et abondant sur terre à l'état naturel (**Figure 1.2.a** et **b**). Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à 250 Mt et une production mondiale d'environ 14 Mt/an. Ces réserves servent également à produire, à partir de divers procédés, d'autres composés à base de zinc tels que le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, le phosphore de zinc ou le stéarate de zinc. Cependant, l'oxyde de zinc peut être synthétisé de manière industrielle (**Figure 1.2.c**) [43].

Le ZnO est un composé II-VI qui se présente naturellement dans un état cristallin ayant plusieurs formes allotropiques tel que mentionné sur la (figure 1.3.a, b et c) :

- Structure de type Rock Salt «NaCl»

- Structure de type «blende»

- Structure de type «wurtzite»

Figure 1. 3: Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel

1.3.4 Propriétés structurales

La structure hexagonale Wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

La figure 1.3.d montre la structure cristalline de ZnO Würtzite. Cette structure possède un réseau hexagonal dont les paramètres de maille et le groupe d'espace sont respectivement : a = 0,325 nm ; c = 0,521 nm et P63mc.

Le ZnO est généralement un semi-conducteur intrinsèquement de type n avec la présence de défauts intrinsèques tels que lacunes en oxygène (VO), interstitiels en zinc (Zni), et les lacunes de zinc (VZn), qui affecteront ses propriétés optiques et comportement électrique. Il a été noté qu'une grande VO peut fournir plus de porteurs de charge d'électrons [44,45].

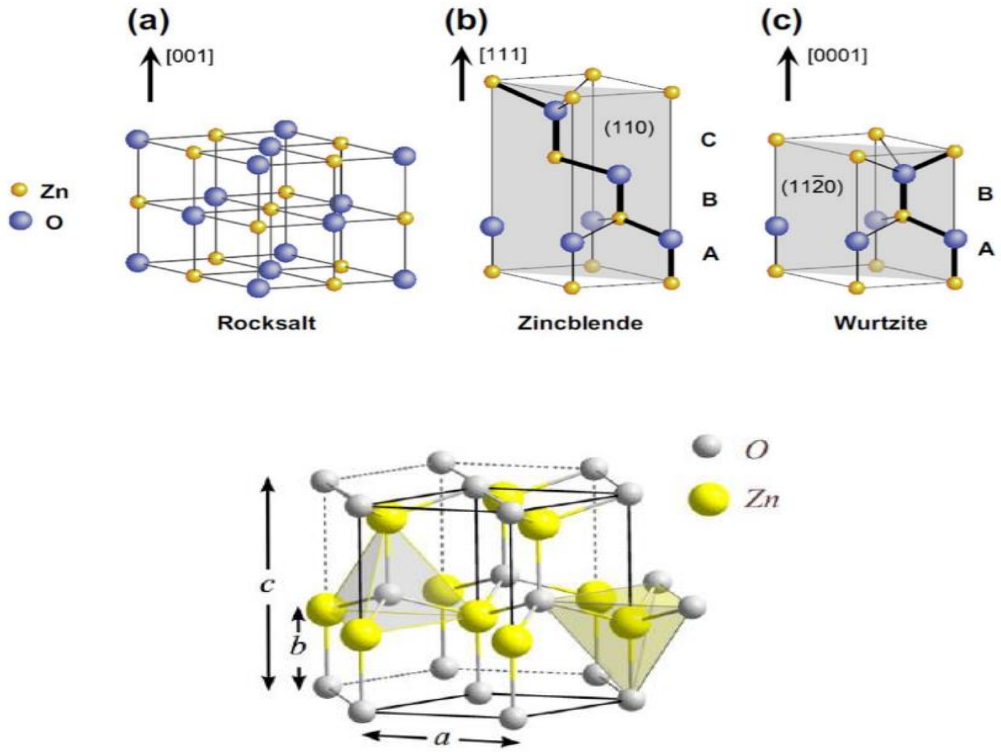


Figure 1. 4: Les différentes formes allotropiques de ZnO : (a) : Structure de type Rock Salt «NaCl»,(b) : Structure de type «blende», (c) : Structure de type «wurtzite», (d) :Structure cristallographique wurtzite et sites tétraédriques du ZnO.

1.3.5 Classification du ZnO

Les nanostructures de ZnO sont très importantes pour la photocatalyse car elle déterminera leurs applications dans divers domaines. Une nanostructure appropriée de ZnO permettra une plus grande efficacité du processus et améliorer la récupération du photocatalyseur pendant l'étape de post-traitement. Diverses études antérieures ont visé la production de ZnO avec différentes nanostructures [46]. Les nanostructures de ZnO peuvent être divisé en zéro dimension (0D), unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D) (figure 1.4). Chacune de ces nanostructures peut être subdivisée en tableaux de points quantiques, tableaux allongés, plans tableaux et structures ordonnées respectivement. La figure 1.4 montre les morphologies d'oxydes de zinc ayant différentes dimensions. Les matrices 1D ZnO incluent nanotiges, nanofibres, nanofils, nanotubes et nanoaiguilles. Des exemples de nanostructures de ZnO dans des matrices 2D et 3D sont des nanofeuilles et nanofleurs, respectivement. Les nanomatériaux à base de ZnO ont été utilisés dans un certain nombre d'applications émergentes, en particulier

dans les procédés photovoltaïques, électroniques et photocatalytiques en raison de leur haute stabilité, bonne résistance mécanique et grande mobilité des électrons [47,48].

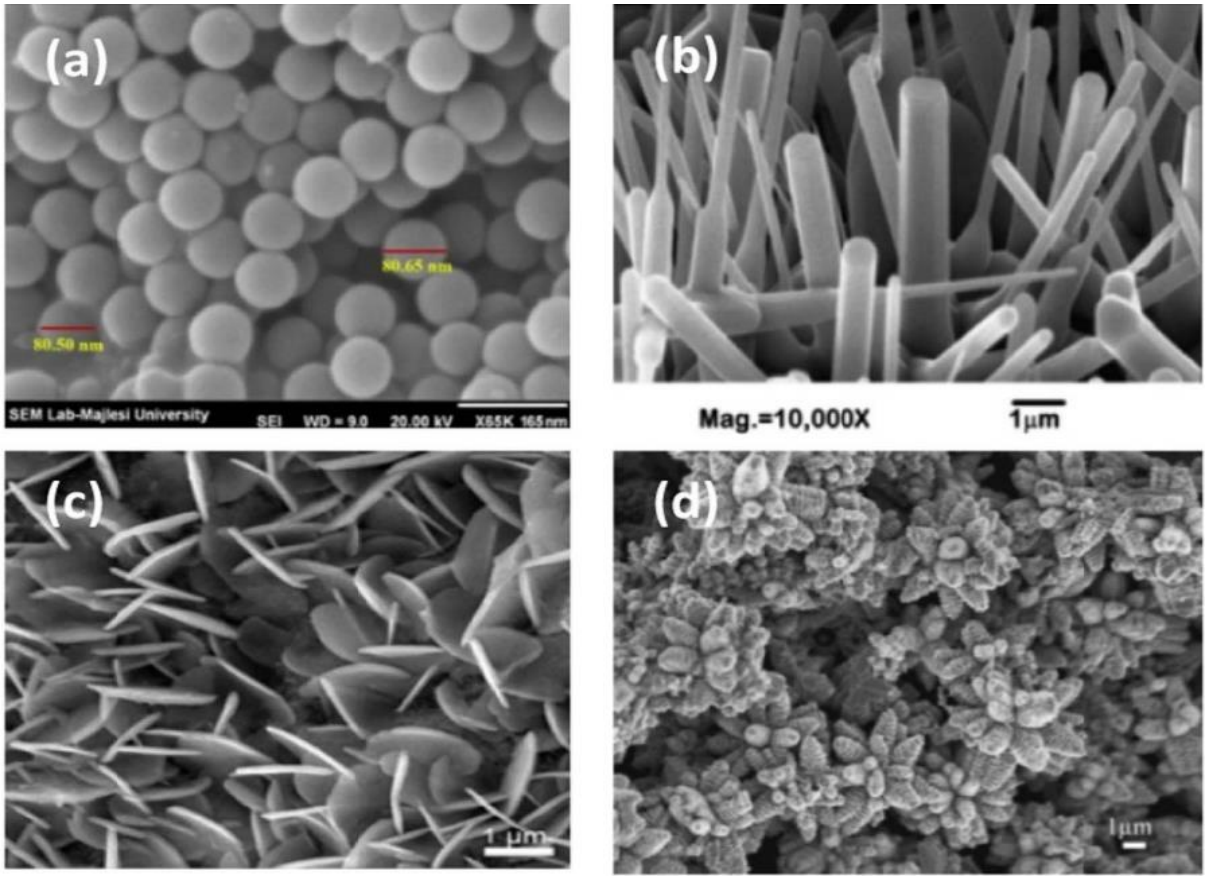


Figure 1. 5: Images de FESEM et MEB pour ZnO (a): 0D, (b): 1D, (c) : 2D, (d): 3D

1.3.6 Mécanisme de dégradation des colorants à l'aide des de ZnO NPs

Le ZnO est un type de semi-conducteur ayant une large bande interdite (3,37 eV), une grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) et une profondeur d'absorption ultraviolet (UV) violet/limite à température ambiante. C'est un excellent oxyde semi-conducteur qui possède des propriétés favorables et d'excellentes propriétés électriques, mécaniques et optiques, similaires à TiO_2. Le ZnO a non seulement des propriétés antifouling et antibactériennes, mais aussi une bonne activité photocatalytique. De plus, comme rapporté par Liang *et al*.(2012), le coût de production du ZnO est beaucoup moins cher que celui des nanoparticules de TiO_2 et Al_2O_3 [49].

Les étapes d'oxydation photocatalytique peuvent être expliquées comme suit :

1. Les polluants organiques diffusent de la phase liquide à la surface de ZnO.

2. Adsorption des polluants organiques à la surface du ZnO.

3. Réactions d'oxydation et de réduction dans la phase adsorbée.

4. Désorption des produits.

5. Retrait des produits de la région d'interface.

Lorsque le ZnO est photo-induit par la lumière solaire avec une énergie photonique (hv) égale ou supérieure à l'énergie d'excitation (Eg), l'électron (e^-) de la bande de valence remplie (VB) est promue à la bande de conduction vide (CB). Ce processus photo-induit produit la paire électron/trou (e^-/h^+) comme indiqué dans l'Équation 1.1. Les paires électron-trou peuvent migrer vers la surface de ZnO et être impliqué dans les réactions redox comme indiqué dans les Équations (1.2 – 1.4), dans lequel le h^+ réagit avec l'eau et les ions hydroxyde pour produire les radicaux hydroxyles tandis que e^- réagit avec l'oxygène pour produire les radicaux anions superoxydes puis peroxyde d'hydrogène (Équation 1.5). Le peroxyde d'hydrogène réagira alors avec les radicaux superoxydes pour former des radicaux hydroxyles (Équations 1.7 – 1.9).

Ensuite, les radicaux hydroxyles résultants, qui sont des agents oxydants très puissants, vont attaquer les polluants adsorbés à la surface de ZnO pour produire rapidement des composés intermédiaires. Les intermédiaires seront éventuellement convertis en composés verts tels que le CO_2, le H_2O et les acides minéraux, comme indiqué dans l'Équation 1.11. La figure 1.5 illustre la réaction redox se produisant pendant la photocatalyse. Par conséquent, le mécanisme de photodégradation des composés organiques en présence de rayonnement solaire via une réaction redox peut être résumé comme suit :

$ZnO\ h\upsilon \rightarrow ZnO(e^-_{(CB)}) + (h^+_{(VB)})$	Éq. 1.1
$ZnO(h^+_{(VB)}) + H_2O \rightarrow ZnO + H^+ + OH$	Éq. 1.2
$ZnO(h^+_{(VB)}) + OH^- \rightarrow ZnO + OH^\bullet$	Éq. 1.3
$ZnO(e^-_{(CB)}) + O_2 \rightarrow ZnO + O_2^{\bullet-}$	Éq. 1.4
$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$	Éq. 1.5
$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	Éq. 1.6
$ZnO(e^-_{(CB)}) + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + OH^-$	Éq. 1.7
$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2$	Éq. 1.8
$H_2O_2 + hv \rightarrow OH^\bullet$	Éq. 1.9
Polluant Organiques + $OH^\bullet \rightarrow$ Intermediares	Éq. 1.10
Intermediares $\rightarrow CO_2 + H_2O$	Éq. 1.11

De plus, pour que les électrons photo-excités puissent réduire l'O_2 en $O_2^{\bullet -}$, le potentiel CB de ZnO doit être plus négatif que le potentiel de réduction de l'accepteur d'électrons O_2. De même, le potentiel VB du ZnO doit être plus positif que le potentiel d'oxydation des donneurs d'électrons, H_2O ou des colorants azoïques pour que les trous photo-générés puissent les oxyder [50,51].

Les réactions photocatalytiques sont initiées en raison non seulement de la photoexcitation des électrons de la VB des particules de catalyseur de ZnO, mais peuvent également être sensibilisées par les molécules de colorant elles-mêmes. Les molécules de colorant absorbent les photons et sont énergétiquement excitées de leur orbitale moléculaire occupée la plus élevée à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (Éq. 1.12), qui sont ensuite oxydés en radicaux cationiques Colorant+ en injectant leurs électrons LUMO au CB du semi-conducteur ou à l'oxygène dissous en solution, produisant de l'O_2^- (Éq. 1.13) [52].

$$\text{Colorant} + h\nu \rightarrow \text{Colorant}^* \qquad \text{Éq. 1.12}$$

$$\text{Colorant}^* + O_2 \rightarrow O_2^{2-} + \text{Colorant}^+ \qquad \text{Éq. 1.13}$$

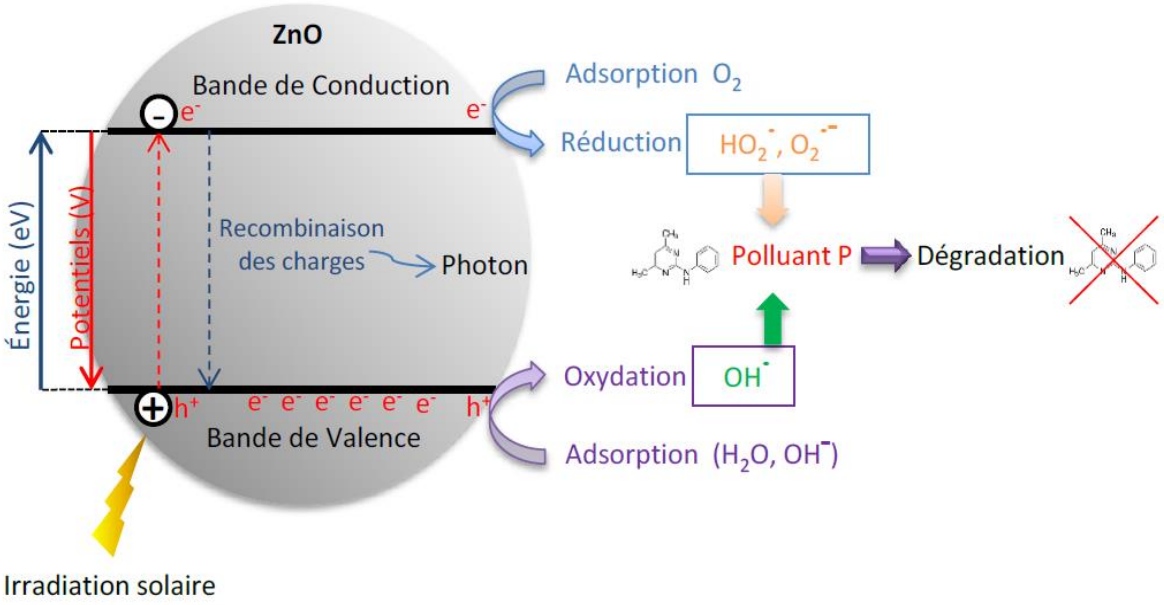


Figure 1. 6: Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO.

1.3.7 Avantages et inconvénients des photocatalyseurs en suspension ou en forme immobilisés

Dans les réactions photocatalytiques, le catalyseur peut être utilisé sous forme de poudre (en suspension) ou bien supporté sur différents substrats. Quelques avantages et inconvénients de l'utilisation des photocatalyseurs en suspension et fixé sur un support sont rapportés dans le tableau 1.1 [53]:

Tableau 1. 1: Quelques avantages et inconvénients de l'utilisation des photocatalyseurs en suspension et fixé sur un support

Photocatalyseur en suspension	Photocatalyseur immobilisés
Avantages • Répartition uniforme des catalyseurs. • Rapport plus élevé de la surface photocatalytique éclairée au volume du réacteur. • Étant donné que le catalyseur dans le réacteur est ajouté et retiré en continu, les effets d'encrassement sont largement minimisés. • Meilleur mélange de particules sous forme de suspension. • Presque aucune limitation de transfert de masse.	**Avantages** • Peut assurer un fonctionnement continu du réacteur. • Amélioration de l'élimination des matières organiques de la phase aqueuse lors de l'utilisation des agents immobilisés aux propriétés adsorbantes. • La séparation facile du catalyseur et l'effluent traité. • Réutilisation du catalyseur après la régénération. • Peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle.
Désavantages • Nécessite des processus de filtration post-traitement fastidieux et coûteux pour la récupération du photocatalyseur des flux d'effluents d'eaux usées traitées. • À une charge de catalyseur plus élevée, les catalyseurs en suspension ont tendance à limiter la diffusion de lumière, réduisant ainsi la vitesse des réactions photocatalytiques. • Agrégation de particules catalytiques en particulier à des concentrations plus élevées.	**Désavantages** • Diminution de l'accessibilité du catalyseur aux photons. • Limitations importantes du transfert de masse externe aux faibles débits du polluant à traité. Ceci est dû à une augmentation de la longueur du chemin de diffusion du réactif à la surface du catalyseur. • Avec une augmentation de l'épaisseur du film de catalyseur, le transfert de masse interne peut jouer un rôle dominant en limitant l'utilisation du photocatalyseur supporté.

1.3.8 Supports pour matériaux photocatalytiques

1.3.8.1 Propriétés des supports pour matériaux photocatalytiques

Bien que le support photocatalyseur peut être choisi parmi une large gamme de matériaux, il est essentiel pour le matériel de posséder les caractéristiques suivantes :

- Le photocatalyseur doit être fortement immobilisé en permanence dans le milieu de piégeage.
- Le catalyseur ne doit pas montrer une forte diminution de son activité lors de la fixation.
- Le catalyseur après immobilisation doit posséder une surface élevée.
- L'agent immobilisant doit également être capable d'adsorber les polluants à sa surface pour une dégradation photocatalytique efficace.
- Le matériau support doit avoir une excellente stabilité contre la dégradation par les radicaux oxydants forts générés pendant le processus photocatalytique.
- Le support doit offrir une surface considérablement importante.

1.3.8.2 Exemple des supports photocatalytiques

Divers études ont été mené sur l'immobilisation de photocatalyseurs sur des substrats solides tels que la laine de verre, billes de verre, microporeux membranes cellulosiques, membranes céramiques, monolithes, zéolithes, et acier inoxydable pour la dégradation photocatalytique des colorants.

Le tableau 1.2 présente quelques supports qui ont été étudiés dans la littérature pour l’élimination des coloran

Tableau 1. 2: Exemples de supports de photocatalyseur ZnO cités dans la littérature.

photocatalyseur	support	polluant	Concentration initiale du polluant (mg. L^{-1})	Rendement de dégradation (%)	Durée de traitement (min)	Référence
ZnO	PMMA polymère	Bleu de Méthylène (colorant)	2.5	60	15h	[54]
ZnO nanoparticles	Argile tunisienne naturelle	Malachite Vert Congo Rouge	50 50	100 97	60 90	[55]
ZnO nanoparticles	Mousse de Polyuréthane	Noir Acide 1	40	86	75	[56]
ZnO	pastilles de zéolites commerciales en forme sphérique	Violet Crystal	10	93	4.7	[57]
ZnO	Pierres	Rouge Acide 18 (colorant)	25	97	40	[58]
ZnO	fine fibre de feuille d'ananas (PALFs)	Congo Rouge (colorant)	20	95	300	[59]

ZnO	Verre à revetement FTO	Bleu de Méthylène	319.852	98.1	120	[60]
ZnO	alginate de calcium (Ca-Alg)	Rouge Réactif 180	10	180	100	[61]
		Rouge basique 18	10	180	98.4	
ZnO	*Aspergiluus carbo narius* (AC)		10	180	100	[62]
	Penicillium glabrum (PG)	Rouge Réactif 180	10		100	
	Aspergiluus carbo narius (AC)		5	180	76.2	
	Penicillium glabrum (PG)	Rouge basique 18	5		73.4	

1.3.9 Méthodes d'immobilisation des photocatalyseurs sur le verre

Malgré de nombreuses évolutions récentes dans le domaine de la photocatalyse, Le verre constitue toujours un moyen de piégeage intéressant pour la plupart des applications photocatalytiques. L'inertie du verre, couplé à sa capacité à résister à des températures de calcination élevées, ses propriétés optiques et son faible coût, ont rendu le verre toujours préféré pour les études photocatalytiques.

La croissance des couches minces d'oxyde de zinc est btenue en utilisant une grande variétés de techniques. Ces techniques de croissance peuvent etre chimique ou physique.les méthodes chimiques sont nombreuse, on peut citer à titre d'exemple : la méthode CVD (chemical vapor Deposition), la méthode MOCVD (Metal Organic chemical vapor Deposition), la méthode hydrothermale, la méthode Spray….les couches minces obtenue par ces dernières méthodes utilisant des solutions sont de bonnes qualités et sont comparables aux couches minces obtenues par des méthodes physique (pulvérisation cathodique, evaporation sous vide, ablation laser) utilisants des équipements lourds et couteux.

le tableau 1.3 en cite quelques méthodes d'immobilisation de ZnO pour la dégradation des colorants.

Tableau 1. 3: Les techniques d'immobilisation de ZnO sur les plaques de verre.

Photocatalyst	Méthode de fixation	polluant	Concentration initiale (mg. L^{-1})	Rendement de dégradation (%)	Durée du traitement (min)	Référence
ZnO	Heat attachment method	C.I Rouge Acide 88	10	60% d'élimination de DCO	240	[63]
ZnO	Dépôt laser pulsé (PLD)	Rhodamine B (RhB) (Colorant)	Non rapporté	91	360	[64]
ZnO	Spin coating	Rhodamine-B (RhB) dye	10.0	93	240	[65]
TiO2-ZnO	sole gel dip-coating	methylene blue	10.0	97	360	[66]
ZnO	ultrasonic spray pyrolysis technique (USP)	methylene blue	8.0	99	180	[67]
(Ni) doped ZnO	chemical bath deposition (CBD)	Bleu de Methylene (colorant)	3.20	96	150	[68]
ZnO/graphene	one-step electrochemical deposition (ECD)	Bleu de Methylene (colorant)	Non rapporté	100	180	[69]
ZnO dopés au WO_3	Méthode hydrothermale	Blue Directe 15	20	60	86.9	[70]

1.4 Procédés biologiques

Le traitement biologique est incontestablement, la technique de dépollution de référence. Elle peut être opérée en la présence de dioxygène (voie de dégradation aérobie) ou en son absence (voie de dégradation anaérobie), chacune des deux alternatives présentant des avantages et des inconvénients. Les micro-organismes dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques [71].

La popularité de ce procédé tient, essentiellement, à son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et son applicabilité à presque tous les types d'effluents [72,73].

Les méthodes biologiques pourraient être l'une des approches les plus prometteuses. En particulier, la biodégradation par boues activées qui sont considérés comme les unités de traitement de base pour l'épuration des eaux usées en raison de leurs faibles coûts, de leur simplicité et de leur efficacité délimination élevée vis-à-vis des polluants cibles [74].

Dernièrement, des travaux fondamentaux ont révélé l'existence d'une grande variété de micro-organismes capables de décolorer une large gamme de colorants.

De nombreux micro-organismes tels que les algues, les levures, les bactéries et les champignons possèdent la capacité de minéraliser et/ou décolorer divers colorants. Le traitement des effluents textile peut être effectué en utilisant une culture pure ou un mélange microbien. Il a été rapporté que la culture microbienne majoritairement mixte permet d'obtenir une dégradation efficace des colorants due à des actions métaboliques synergiques [3].

1.4.1 Le mécanisme de dégradation biologique

1.4.1.1 Biosorption

L'absorption ou l'accumulation de produits chimiques dangereux par la masse microbienne est appelé biosorption. La biomasse de différents micro-organismes comme les bactéries, les champignons filamenteux, les levures et les algues ont été utilisés pour accumuler des colorants des effluents industriels. Pour les cellules mortes, le mécanisme est la biosorption, qui implique des interactions physico-chimiques telles que l'adsorption, le dépôt et l'échange d'ions.

1.4.1.2 La biodégradation

La biodégradation microbienne des produits chimiques toxiques est généralement provoquée par l'action d'enzymes. Les micro-organismes tels que les bactéries, les algues, les champignons, les levures, etc. et leurs enzymes peuvent être utilisés pour éliminer la couleur de différents colorants. Pour les cellules vivantes, le principal mécanisme est la biodégradation

due à la production d'enzymes la lignine, de laccase, de manganèse peroxydase (MnP) et lignine peroxydase (LiP). La contributions de LiP, MnP et laccase à la dégradation des colorants peuvent être différentes pour chaque espèces de microorganismes [75].

1.4.2 Biodégradation par les champignons

Une grande variété d'organismes fongiques sont capables de décolorer une large gamme de colorants azoïques. Beaucoup de genres de champignons ont été employés sous forme vivante ou inactivée. L'utilisation de champignons de la pourriture blanche tels que *P. chrysosporium* dans la décoloration des eaux usées textiles a été largement rapportés dans la littérature. Outre les champignons de la pourriture blanche, d'autres champignons tels que *Aspergillus niger*, *Rhizopusarrhizus*, *Rhizopus oryzae* peuvent également décolorer et/ou biosorber divers colorants.

Six champignons d'origine marine (Alternaria sp. D11, Alternaria sp. D21, Cadophora sp. D43, Cadophora luteoolivacea D51, Phoma sp. K2BR, Phoma sp. K21) ont été isolés de la lagune de Çakalburnu, baie d'Izmir, mer Égée en Turquie par Toker *et al*.(2021). Le potentiel de décoloration de l'isolat Alternaria sp. D21 avec l'activité laccase la plus élevée a été étudiée pour les colorants contenant azo, anthraquinone, triarylméthane et des classes chimiques hétérocycliques. Les taux de décoloration étaient déterminé à 98 % pour l'orange de méthyle, 93 % pour le vert acide 3, 78 % pour le bleu de méthylène, 71 % pour le Remazol Bleu brillant, 58 % pour le violet cristal et 53 % pour le rouge Congo après 144 h à une concentration de 100 $mg.L^{-1}$ de colorants [76].

Khan *et al*.(2020) ont observé la capacité des champignons du sol à digérer les colorants Synozol Red HF–6BN et le Synozol Black B. Initialement, 86 souches fongiques ont été isolées à partir d'échantillons de sol prélevés au hasard sur des sites industriels. Parmi ceux-ci, 31 isolats étaient capables de dégrader la molécule cible. Les souches fongiques SN12f et SN13 ont montré une capacité de décoloration élevée. La décoloration par les deux souches était plus élevée (80 à 95 %) lorsqu'elles étaient incubées pendant 120 h dans des conditions optimisées du pH, de la concentration, de la source de nutriments et de la température pour la dégradation des colorants Synozol rouge HF-6BN et de Synozol noir B [77].

Les trois champignons *I. lacteus, B. adusta et T. versicolor* de la pourriture blanche ont été utilisés pour la décoloration maximal du mélange de colorants de bleu brillant FCF et de rouge allura AC adsorbés sur des rafles de maïs par Merino-Restrepo *et al*. (2020), environ 80,11 à

86,04 % de rendement a été atteint après 10 à 12 jours. *I. lacteus* présentait le pourcentage de décoloration le plus élevé [78].

Zafiu *et al.*(2021) ont étudié le potentiel du champignon de la pourriture blanche *Phanerochaete velutina* pour décolorer les colorants réactifs couramment utilisés. Le champignon a décoloré en moyenne 55% de Orange Réactif 16 (RO-16) après 14 jours [79].

Gao *et al*. (2020) ont étudié la décoloration et la détoxification du coton bleu, cristal violet, vert malachite et le violet de méthyle par des champignons endophytes. Le résultat du dépistage préliminaire a indiqué que SWUSI4, identifié comme *Bjerkandera adusta*, a démontré la meilleure décoloration pour les quatre colorants en 14 jours. De plus, le résultat de l'optimisation a démontré que le taux de décoloration pouvait atteindre plus de 90 % en 24 h par les cellules vivantes de l'isolat SWUSI4 lorsque 4 g de biomasse ont été ajoutés dans 100 ml de solution de colorants avec des conditions de concentration de 50 $mg.L^{-1}$ sous agitation (150 tr/min). De plus, l'analyse du mécanisme de décoloration montre que la décoloration a été causée par l'isolat SWUSI4 qui comprend principalement à la fois l'absorption de la biomasse et/ou la dégradation par les enzymes [80].

Singh *et al*. (2020) dans leur étude, ont isolé l'isolat fongique natif GS28 des boues de l'industrie du tapis à Bhadohi (Inde) et optimisé son rôle dans la décoloration du colorant Bleu Direct-1 (DB-1). L'expérience a été réalisée en utilisant un milieu de bouillon de dextrose de pomme de terre (PDB), la concentration de DB-1 varie de 100-1000 $mg.L^{-1}$ et la décoloration maximale (98,4 %) a été enregistré à 100 $mg.L^{-1}$, 30°C dans les 168 h suivant l'incubation [81].

Abd El-Rahim *et al*. (2017) ont isolé et identifié 19 champignons afin d'évaluer leur capacité à dégrader 20 colorants azoïques. Les champignons appartenaient à cinq espèces d'*Aspergillus* et à un seul *Lichtheimia sp*. La dégradation du colorant azoïque le violet directe variait de 71,1 à 93,3 % [82].

1.4.3 Biodégradation des colorants par les Algues

Les algues sont dérivées du mot grec « alga » qui signifie « phyco ». Ces organismes sont des organismes hétérogènes, principalement eucaryotes et aquatiques qui diffèrent des cellules microscopiques aux plantes hautement différenciées. Les algues sont classées en plantes aquatiques ou d'eau douce qui ont une capacité de piégeage du carbone et une efficacité photosynthétique très élevés par rapport aux plantes terrestres et qui sont dispersées dans de nombreuses régions du monde. Les algues comprennent les macroalgues et les microalgues, et beaucoup sont des organismes eucaryotes. Les algues peuvent jouer un rôle important dans

l'élimination des colorants azoïques et des amines aromatiques dans les bassins de stabilisation. L'efficacité de décoloration des algues varie en fonction de la structure moléculaire des colorants et des espèces d'algues utilisées pour le procédé.

Essekri *et al*. (2020) se sont intéressés à la fonctionnalisation des algues brunes (AB) par l'acide citrique afin d'améliorer leur capacité d'adsorption pour l'élimination des colorants textiles en solutions aqueuses. Des nouvelles algues brunes fonctionnalisées (désignées BA-CA) ont été analysées par MEB, EDX et BET. La performance du BA-CA pour l'élimination du colorant cristal violet (CV) des eaux usées a été étudiée. La capacité d'absorption optimale de la monocouche était de 279,14 $mg.g^{-1}$ pour le BA-CA, ce qui était environ deux fois plus élevé que celui du BA non modifié. Les paramètres thermodynamiques ont clairement indiqué que le processus d'élimination du CV était de nature physiosorption, exothermique et spontanée. L'étude de régénération a montré une excellente réutilisation du BA-CA jusqu'à cinq cycles [83].

El-Sheekh *et al*.(2020) ont étudié les algues vertes : *Chlorococcum* sp., *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella vulgaris* et *Oscillatoria* sp., pour la dégradation et l'élimination de certains colorants azoïques Orange Réactif 122 et Rouge Réactif 194. Les résultats ont montré que la décoloration maximale était repérée à 20 ppm de Orange Réactif 122 avec *Oscillatoria* sp. mélangé avec *S. obliquus* (98,54 %), et 20 ppm de Rouge Réactif 194 a été décoloré par *Oscillatoria* sp. mélangé avec *S. obliquus*(97,58 %) après 7 jours d'incubation [84].

Behl *et al*.(2019) ont synthétisé le biochar et l'ont ajouté en tant que composant de source de nutriments pour la culture de la microalgue *Chlorella pyrenoidosa* (Cp) dans une solution aqueuse de colorant Rouge Dorect 31 (DR 31 ; diazo). Les résultats d'optimisation ont révélé que l'adjonction du biochar a non seulement favorisé la croissance des algues, mais a également amélioré son efficacité de décoloration. Les cellules Biochar-Cp présentaient une décoloration du DR 31 supérieure (80,12 %) après 180 min de temps de contact. Les mécanismes de décoloration était par (adsorption et biodégradation) par les cellules Biochar-Cp [85].

Fazalb *et al*.(2017) ont étudité la production de diesel en utilisant les microalgue tout en épurant les effluents textiles. En effet, Les effluents textiles (TWW) sont une solution bon marché source d'eau, qui contiennent en plus les nutriments nécessaires (phosphates, nitrates, micronutriments, etc.) et les colorants organiques (source potentielle de carbone) pour la culture des algues. L'application de microalgues pour la production de biodiesel en utilisant

une stratégie à objectif unique n'est pas durable. Les microalgues peuvent être utilisées efficacement pour bioremédier TWW (élimination des colorants et des nutriments) et produire du biodiesel à partir de microalgues cultivées. Ce processus d'intégration (bioremédiation-production de biodiesel) peut potentiellement améliorer la production de biodiesel et le traitement des eaux usées [86].

Kumar *et al*.(2018) ont examiné la culture de consortiums de microalgues mixtes dans un réacteur discontinu alimenté en eaux usées textiles. La durée des cycles est passée de 30 jours à 10 jours au fur et à mesure que le cycle se répétait, ce qui impliquait une adaptation progressive des microalgues aux eaux usées textiles. La Couleur des effluents textiles a été éliminée dans une fourchette de 68 à 72% dans tous les cycles expérimentés [87].

1.4.4 Biodégradation des colorants par les bactéries

Des travaux extensives ont été réalisés pour montrer le rôle de divers groupes de bactéries dans la décoloration des colorants textiles. Ces bactéries peuvent être isolées de plusieurs niches écologiques telles que le sol, l'eau, les humains et les animaux excréta et même à partir des produits alimentaires contaminées. Les bactéries sont parfaitement adaptées à la décoloration et complètent la minéralisation car ils sont faciles à cultiver et croissent rapidement. Le processus de décoloration par le système de bactérie peut être anaérobie ou aérobie ou impliquer une combinaison des deux. La décoloration bactérienne a été prise en compte car elle peut assurer un degré de biodégradation et de minéralisation élevé, elle est applicable à une large gamme de colorants, à faible coût, respectueuse de l'environnement et produit moins de boues [88].

Mustafa *et al*. (2021) ont isolé *Klebsiella pneumoniae GM-04 des* eaux usées industrielles, et l'ont utilisé comme un outil microbien pour la dégradation du colorant Bleu dispersé 284. Dans des conditions optimales (37 C et pH 7), *Klebsiella pneumoniae* a entraîné une décoloration de 95 % du DB-284 (200 ppm) en 24 heures. L'augmentation de la concentration de colorant et la diminution de la température de la croissance bactérienne entraînent une faible décoloration du colorant [89].

Les bactéries non adaptées *Aeromonas hydrophila MTCC 1739* et *Lysinibacillus sphaericus MTCC 9523* ont été étudiées par Srinivasan *et al*. (2018) pour la décoloration de 100 $mg.L^{-1}$ d'un colorant azoïque textile *Drimaren Red CL-5B,* dans un milieu nutritif à 37 °C, pH 8 dans des conditions aérobies-microaérophiles séquentielles pendant 72 h. 91,96 et 88,35 % de décoloration ont été atteint respectivement par *A. hydrophila* MTCC 1739 et *L. sphaericus*

MTCC 9523. L'analyse de la biodégradation a confirmé la biotransformation du colorant en produits plus simples. Des études enzymatiques ont révélé une forte expression d'enzymes dégradant les colorants dans les deux bactéries non acclimatées lors de l'exposition aux colorants azoïques par rapport aux témoins [90].

Srinivasan *et al*.(2021) ont traité la dégradation de trois colorants azoïques par *Aeromonas hydrophila* non adapté MTCC 1739 et les bactéries *Aeromonas hydrophila* SK16 adaptées aux effluents textiles sous optimisation des conditions physico-chimique. L'étude a révélé une biodégradation efficace de ces colorants en métabolites plus simples par les deux cultures. Le temps pris pour la décoloration par la souche adaptée était plus court, mais les deux étaient tout aussi efficaces pour minéraliser les colorants, en les utilisant comme source d'énergie. Les dosages enzymatiques ont révélé une surexpression des enzymes dégradant les colorants en présence des colorants azoïques toxiques [91].

Thiruppathi *et al*.(2021) ont visé à isoler et identifier un consortium bactérien ligninolytique du sol ayant le potentiel de dégrader les colorants azoïques. Neuf souches bactériennes ligninolytiques ont été isolées à partir d'échantillons de sol. Toutes les souches étaient capables de décolorer un mélange de colorants azoïques (DR 23, DB 15 et DY 12). Les changements dans le spectre UV des échantillons traités par le consortium bactérien ont validé que le mécanisme du processus de décoloration était la biodégradation. Le consortium enlève 89 % de DCO et 84 % de la couleur des effluents industriels textiles [92].

Hossen *et al*.(2019) ont isolé des bactéries des effluents des industries textiles. Trois isolats ayant la capacité de décolorer le plus grand nombre de colorants avec plus de 25 % de décoloration ont été identifiés comme étant *Alcaligenes faecalis* AZ26, *Bacillus cereus* AZ27 et *Bacillus sp.* AZ28 en se basant sur les caractéristiques morphologiques, culturelles, biochimiques et l'analyse de séquence ADNr 16S. La capacité de décoloration de ces trois isolats bactériens a été optimisée sous différentes conditions physico-chimiques en utilisant Novacron Super Black G (NSB-G), l'un des huit colorants réactifs couramment utilisé dans l'industrie textile. Ces isolats bactériens se sont bien développés en présence de jusqu'à 500 $mg.L^{-1}$ de NSB-G et ont montré une décoloration d'environ 90 % à 200 $mg.L^{-1}$ de NSB-G après 96 h de culture à 37°C et pH 8,0 en condition statique. Les spectres d'absorbance UV-visible et le spectre FTIR du NSB-G décoloré différait significativement de celui du colorant parent, indiquant que le NSB-G a été dégradé par les isolats bactériens [93].

Barathi *et al*.(2020) ont visé à évaluer la décoloration du colorant Blue Réactif 160 (RB160) en utilisant des microbes de la terre contaminée provenant de l'industrie des teintures textiles qui ont été collectés dans le bassin de la rivière Noyyal, Tamil Nadu, Inde. La souche bactérienne dégradant les colorants a été reconnue comme *Bacillus firmus* par analyse de séquençage du gène 16SrRNA. Le colorant RB160 (500 $g.ml^{-1}$) a été efficacement dégradé par *B. firmus* et des analyses toxicologiques ont été réalisées avec RB160 et leurs produits dégradés. La phytotoxicité a révélé que le produit dégradé du RB160 a une nature non toxique. Des tests de toxicité ont été effectués sur des cellules racinaires d'*Allium cepa* et sur une lignée cellulaire de peau humaine (CRL 1474). L'analyse de la toxicité d'*A. cepa* et de la lignée cellulaire indique que le colorant est toxique pour les cellules racinaires et pour les lignées cellulaires de la peau humaine, tandis que les produits de dégradation du colorant sont modérément moins toxiques.

Thangaraj *et al*.(2021) ont examiné l'efficacité de dégradation du colorant azoïque par *Enterobacter hormaechei* SKB 16 adapté à partir de sols pollués par des effluents textiles dans des conditions de culture optimisées. La souche bactérienne adaptée a été identifié par des techniques microbiologiques et moléculaires standard. *E.hormaechei* a été testé individuellement pour la décoloration des colorants Jaune Réactif 145 (RY 145) et Rouge Réactif F3B (RR 180) en optimisant les conditions de pH, de température et de concentration de colorant lors du traitement biologique. La souche des bactéries adaptées a présenté une décoloration maximale (98 %) du jaune réactif 145 et du rouge réactif 180 à une concentration de 100 $mg.L^{-1}$ à pH 7 et 37°C après 98 h d'incubation. Les analyses enzymatiques ont révélé que l'azo la réductase et la laccase ont joué un rôle majeur dans le clivage de la liaison azoïque et la désulfonation respectivement des deux colorants lors de la dégradation [94].

El Bouraie *et al*.(2016) ont évalué la performance de dégradation de 42 isolats bactériens, parmi lesquels, l'isolat d'*Aeromonas hydrophila* a montré la meilleure décoloration du Noir Réactif 5 (RB5) à la concentration de 100 $mg.L^{-1}$ dans un milieu de sel minéral modifié. L'optimisation des paramètres de décoloration du colorant RB5 ont été étudiés en condition statique.Dans des conditions optimisées, L'efficacité de décoloration de RB5 par *A. hydrophila* s'est avérée être de 76 % à 100 $mg.L^{-1}$ en 24 h. Le pH et la température optimaux pour la décoloration étaient de 7 et 35°C respectivement. La biodégradation et la décoloration de RB5, a été suivie par spectrophotométrie UV-Vis, chromatographie en couche mince, Analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et chromatographie en phase gazeuse par spectrométrie de masse. l'étude a confirmé le potentiel de *A. hydrophila* isolé des effluents textiles dans la

dégradation de RB5 et ouvrent des perspectives d'analyses futures dans le traitement des effluents textiles [95].

1.4.5 Biodégradation des colorants par les levures

L'industrie textile et d'autres industries utilisent une quantité importante de colorants azoïques. Leurs effluents sont spécifiquement colorés et pourrait causer de graves dommages à l'environnement. Le traitement anaérobie des effluents textile pourrait générer des amines aromatiques cancérigènes. Pour cette raison, ces dernières années, les levures sont devenues une alternative prometteuse, combinant croissance unicellulaire et mécanismes oxydatifs.

Un nouveau consortium oléagineux, désigné comme OYC-Y.BC.SH a été développé par Samir Ali *et al*.(2021a) en utilisant trois cultures de levure à savoir. *Yarrowia sp. SSA1642, Barnet tozyma californica SSA1518 et Sterigmatomyces halophilus SSA1511*. *L'OYC-Y.BC.SH* a montré son efficacité la plus élevée pour la dégradation du colorant Rouge HE3B (au-dessus de 82 %) en présence d'enveloppe de sorgho comme co-substrat agricole, suggérant sa faisabilité pour la valorisation simultanée de la lignine. Une performance significative de *OYC-Y.BC.SH* pour la dégradation d'un effluent textile réel a été observé à pH 8,0 ce qui suggère son potentiel et son aptitude à dégrader la plupart des effluents textiles. Les études toxicologiques soulignent l'avantage supplémentaire d'utiliser *OYC-Y.BC.SH* pour la bioremédiation des effluents de teinture industrielle en termes de dégradation et de détoxification [96].

Samir Ali *et al*.(2021b) ont construit un nouveau consortium de levures oléagineuses accumulatrices de lipides et adaptées au froid MG-Y-SH identifiées *Meyerozyma guilliermondii, Yarrowia sp.* et *Sterigmatomyces halophilus*. Sept mélanges de colorants, dont six colorants dans chaque groupe, ont été synthétisé pour l'étude de la biodégradation, l'efficacité de décoloration maximale variait entre 55,81 % (mélange III) et 80,56 % (mélange VI) dans les 24 h suivant le traitement avec MG-Y-SH à 18 °C et dans des conditions statiques. L'efficacité de décoloration maximale par MG-Y-SH a atteint 100 % à 100 $mg.L^{-1}$ pour le colorant Rouge Réactif 120 (RR120) en 3 h. Les résultats de phytotoxicité indiquent une capacité de MG-Y-SH dans la conversion du colorant azoïque toxique RR120 en certains métabolites non toxiques, suggérant que MG-Y-SH est un consortium de levures oléagineuses adaptées à la dégradation des colorants récalcitrants [97].

Saravanan *et al*.(2020) ont réalisé une étude comparative de la bioaccumulation des colorants Rouge Réactif 11 (RR11) et le Vert Acide 1 (AG1) en utilisant une culture de levure vivante

Pichia pastoris (P. pastoris). Il a été démontré que *P. pastoris* a accumulé les deux colorants et s'est avéré plus approprié pour le colorant AG1(55.35%) que le colorant RR11(41.66) [98].

Martorella *et al*.(2017) ont rapporté le Mécanisme de biodégradation du Noir Réactif 5 (RB5) par *Trichosporon akiyoshidainum* HP 2023, isolé d'un environnement non contaminé et largement étudié pour ses capacités de décoloration exceptionnelles sur les colorants azoïques. À partir de 200 mg L^{-1} de RB5, à 12 h, 89 % de décoloration et un passage du bleu foncé au violet a été observé, à 24 h aucune couleur n'était visible. Aussi, une diminution des amines aromatiques et l'aromatité totale (71 et 75 %, respectivement) a été observée et la biomasse n'a présenté aucune couleur. Le mécanisme est généré par les enzymes phénol oxydase et peroxydase, car ils n'étaient pas présents dans les cultures sans colorant. Le mécanisme proposé en deux étapes implique la formation d'un quinone avec une liaison azoïque, qui est ensuite dégradée, enfin la disparition complète de la couleur est atteint [99].

1.4.6 Dégradation biologique par les boues activées

Les boues activées, un agrégat microbien en suspension, sont fréquemment appliqué aux eaux usées pour éliminer les composés organiques à travers les réactions métaboliques des micro-organismes et la croissance de micro-organismes est étroitement liée à la dégradation de polluants organiques. Ce processus pourrait être divisé en deux étapes. Premièrement, la matière organique est adsorbée par boues activées; ensuite, elle est soumise à une dégradation par les micro-organismes au sein des cellules des boues activées [100].

Dans les systèmes de traitement biologique des eaux usées, la plupart des micro-organismes sont présents sous forme de boues activées qui constituent une matrice de structure complexe comprenant des composants de la biomasse couplés aux bactéries métaboliquement actives.

Les boues activées sont constituées de nombreux micro-organismes, immobilisés dans des substances polymériques extracellulaires (EPS) ou des matrices constituant des polymères de protéines, de polysaccharides, d'acides humiques et de lipides. La présence d'EPS, un mélange complexe de polymères de haut poids moléculaire dans les cultures pures, les boues activées, les boues granulaires et les biofilms ont été confirmés et observés à l'aide de diverses techniques de microscopie électronique. Les EPS sont des matériaux solides collants sécrétés par les cellules, et sont impliqués dans les phénomènes d'adhésion, la formation de la structure matricielle, le contrôle de la physiologie microbienne et la stabilité à long terme des boues. Ainsi, ils ont une influence significative sur les propriétés physico-chimiques des boues activées [101].

Quelques travaux de recherches rapportent la biodégradation des colorants par les bactéries en combinant deux étapes. Tout d'abord, une anaérobie, étape responsable de la décoloration lorsque les liaisons azoïques sont rompues en présence de médiateurs redox via l'enzyme azo réductase. Ensuite, une phase aérobie favorise l'élimination efficace des composés organiques. Puisque la décoloration par les cultures pures est associée au développement d'amines aromatiques (composés toxiques), les cultures mixtes sont souvent utilisées en raison de leurs métabolismes synergiques. Cette synergie favorise la conversion d'intermédiaires toxiques en sous-produits non toxiques [102] .

Khallaf *et al*.(2017) ont étudié la biodégradation des polluants organiques par les boues activées (BA) en présence de glucose (2 g/L) comme source de carbone supplémentaire. BA (sans pré-acclimatation) était en suspension libre dans des conditions aérobies. Trois colorants organiques représentatifs de l'industrie textile algérienne ont été sélectionnés : Cibanon Navy (CN), Solophenyl Scarlet (SS) et Cibacron Green (CG). Les résultats ont montré qu'après 10 jours d'incubation, l'AS présentait de bonnes capacités de biodégradation, atteignant des pourcentages d'élimination allant de 50,3 % à 89,4 % et une réduction de la DCO allant de 93,1 % à 98,3 %. En particulier, le colorant textile CN a été éliminé jusqu'à 89 % avec une forte réduction de la DCO (94,7 %). Le développement microbien stimulé par le glucose a donc permis d'obtenir efficacement la décoloration des solutions contaminées et la dégradation des polluants. Bien qu'il soit supposé que les colorants ne puissent être dégradés que dans des conditions anaérobies, le traitement des eaux usées utilisant BA semble adapté à l'élimination de différents types de colorants textiles avant le rejet final.

Des cultures cellulaires vivantes de la souche bactérienne brevetée, Bacillus cereus $M^{1}{}_{16}$ ont été utilisés par Jayashree Nath *et al*.(2019) pour la bioremédiation du colorant textile vert malachite, La biodégradation du colorant synthétique en utilisant un système à boues activées (contenant B. cereus M1 16, comme espèce dominante) a été appliqué pour la biodégradation du colorant et l'élimination de la DCO. Le système à boues activées a été acclimaté avec la culture B. cereus $M^{1}{}_{16}$ (concentration cellulaire 1,6 $g.L^{-1}$). Les expériences de biodégradation ont été réalisées après acclimatation. Un rendement maximum de 96 % d'élimination du colorant et de 79 % d'élimination de la DCO ont été enregistrés dans les conditions optimales [103].

Les effets des ajouts de l'extrait enzymatique fongique ont été étudiés par Manai *et al*.(2016) pour le traitement des eaux usées textiles (RTW) par le procédé des boues activées (ASP). Le

cocktail enzymatique utilisé a été produit par un nouveau champignon isolé Chaetomium globosum IMA1. Le système qui fonctionnait avec addition d'enzyme a montré une meilleure élimination de la demande chimique en oxygène (COD) (95%) par rapport au système de contrôle (75%). De plus, l'amélioration de l'efficacité d'élimination des couleurs était d'environ 15 %, lorsque le nouveau consortium des enzymes fongiques a été ajouté [104].

Un bioréacteur à membrane immergée (MBR) a été construit par Li *et al*.(2015) pour évaluer l'efficacité à long terme du système de boues activées qui a été bioaugmenté par une levure Candida tropicalis TL-F1 pour la dégradation et détoxification de l'Acid Red B (ARB). Les résultats ont montré que les taux de décoloration et d'élimination du COT étaient instables pendant la phase non augmentée, qui étaient respectivement inférieures à 90 % et 80 %. En revanche, la couleur et les pourcentages d'élimination du COT après bioaugmentation ont atteint respectivement plus de 96 % et 97 %. D'autre part, l'écotoxicité de l'effluent avec bioaugmentation était beaucoup plus faible que celles de l'influent et de l'effluent sans bioaugmentation [105].

Dans le but d'optimiser l'efficacité de la biodégradation aérobie et afin de réduire la quantité des colorants adsorbés qui se retrouvera dans les boues résiduaires, Haddad *et al*.(2018) ont mené une étude à l'échelle laboratoire et pilote. La résistance de la biomasse acclimatée à la toxicité des effluents industriels textiles (ITW) a été étudiée dans des réacteurs discontinus de 2,5 L en utilisant différents rapports colorant/biomasse (D/B) de 0,102, 0,25 et 0,72 g DCO.g^{-1} VSS. Les résultats des analyses respirométriques ont montré que les boues activées (BA) acclimatées sont capable de traiter l'ITW à un rapport D/B élevé de 0,72 g DCO_S.g^{-1} VSS. De plus, la réduction de la DCO et l'élimination des couleurs étaient meilleures pour le rapport D/B le plus élevé [106].

1.5 Couplage du traitement biologique et la photocatalyse

Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) sont considérés comme des méthodes très prometteuses pour l'assainissement des sols, des eaux de surface et des eaux usées contaminés contenant des polluants organiques non biodégradables. Même en utilisant la lumière naturelle du soleil, les coûts opérationnels de ces POA pour l'oxydation totale des composés organiques dangereux ou les effluents non biodégradables restent relativement élevés par rapport à ceux des traitements biologiques, qui sont, à l'heure actuelle, les moins chères et les plus compatibles avec l'environnement.

La vitesse et l'efficacité d'une réaction photocatalytique dépendent d'un certain nombre de facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse.Parmi ces paramètres que l'on pourrait citer : concentration initiale de polluant, masse de catalyseur, pH, volume de solution, flux radiant et agitation [107].

Comme indiqué précédemment, le traitement biologique des eaux usées, des eaux souterraines et des déchets dangereux est souvent l'alternative la plus économique par rapport à d'autres options de traitement. La capacité d'un composé à subir une dégradation biologique dépend d'une variété de facteurs, tels que la concentration, la structure chimique. Le pH ou la présence de composés inhibiteurs peuvent également affecter la dégradation. Bien que de nombreuses molécules organiques soient facilement dégradées, de nombreuses autres molécules synthétiques et molécules organiques naturelles sont biorécalcitrantes.

En effet, l'eau peut être classée en trois catégories ;biodégradable, difficilement biodégradables et non biodégradables.

Les rejets biodégradables sont les effluents qui renferment des molécules non toxiques avec une formule chimique non ou peu complexe, ils peuvent être traité directement en processus biologique. Cet aspect est intéressant d'un point de vue économique, puisque le coût du fonctionnement du processus biologique est beaucoup moins cher. Coût d'investissement pour les procédés biologiques gamme de 5 à 20 fois moins que les produits chimiques tels que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, tandis que le coût de traitement varie de 3 à 10 fois moins.

Pour les eaux usées difficilement biodégradables, il existe deux alternatives, la sélection de chacune de ces alternatives dépend des caractéristiques des eaux usées. Les eaux usées qui contiennent de haut niveau de matière organique peuvent être détourné d'abord vers un traitement biologique pour éliminer tous les composés biodégradables puis au procédé chimique. Au cours du processus chimique de deuxième étape, les rejets biorécalcitrants peuvent être totalement minéralisés ou oxydés en sous-produits plus petits, qui sont plus biodégradables puis recyclés en processus biologique pour finaliser le traitement.

En ce qui concerne les eaux usées non biodégradables, une solution potentiellement viable est l'intégration des procédés de traitement chimique et biologique. Dans le premier processus les composés toxiques et/ou non biodégradables seraient éliminés jusqu'au point où plus aucune inhibition n’est présente en raison de leur toxicité et/ou de la non-biodégradabilité, ceci peut être réalisé par oxydation des composés organiques tout au long du processus chimique. Afin de pouvoir combiner en sortie le procédé chimique avec un procédé biologique, il est nécessaire

de déterminer la variation de biodégradabilité en fonction de la réaction chimique. Une fois la biodégradabilité de la solution améliorée, un traitement biologique peut être utilisé, sinon plus d'oxydation peut être nécessaire. Ces dernières années, plusieurs études ont été developpées dans ce domaine. Il faut citer à titre d'exemple les effets des POA sur la biodégradabilité des composés organiques. Différentes POA ont été associées à un procédé biologique de traitement des effluents textiles.

En résumé, pour obtenir une bonne dégradation des colorants, le couplage des méthodes biologiques et photocatalytiques pourrait être une bonne alternative qui a été proposé de manière récurrente ces dernières années.

L'efficacité d'un système photocatalytique-biologique couplé pour éliminer le cristal violet (CV) d'une solution aqueuse a été évaluée [108]. Les premières expériences ont démontré que les paramètres de fonctionnement optimaux pour le photoréacteur étaient un temps de réaction de 1,5 h, un pH de 7,0 et un temps de rétention de 2,0 min. Dans les conditions optimales, la réaction photocatalytique a réduit la toxicité de la solution CV de 94 %. L'évaluation ultérieure des performances et des caractéristiques du système couplé photocatalytique-biologique en termes l'élimination du colorant CV a révélé que le système couplé a réussi à éliminer et à minéraliser efficacement le CV dans un mode semi-continu lorsque la concentration du CV était <150 $mg.L^{-1}$.

Le Traitement photocatalytique et biologique séquentiel (SPABT) en utilisant ZnO comme photocatalyseur et le consortium microbien (*Galactomyces geotrichum* et *Brevibaccilus laterosporus*) a été sugéré par Waghmodea *et al*. (2019) pour améliorer la dégradation d'un colorant textile modèle, le rouge de méthyle (MR). Le biotraitement seul a nécessité 6 h pour une décoloration à 100 %. Un maximum de 70 % de décoloration a été obtenu avec le traitement photocatalytique, mais la réduction de la DCO et de la toxicité n'était pas adéquates. Le SPABT a complètement décoloré 500 mg $MR.L^{-1}$ dans les 4 heures. Les tests de phytotoxicité avec *Sorghum vulgare* et *Phaseolus mungo* ont indiqué que les produits obtenus par SPABT étaient non phytotoxique [109].

Ambaye *et al*.(2020) et al ont évalué la dégradation d'un effluent textile contenant des colorants azoïques générées par un site industriel éthiopien par un processus d'oxydation chimique combiné au traitement biologique. La combinaison de la photocatalyse (TiO2/UV/H2O2) suivie de traitement biologique aérobie, a entraîné une élimination élevée de la couleur (93,3%) et une réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) (90,4%). Ceci a été atteint sans

correction du pH et avec une faible consommation d'énergie par rapport à la mise en œuvre des POA seules. Cette étude permet l'extrapolation des données pour la conception d'un réacteur à l'échelle pilote [110].

Zeghioud *et al*.(2020) ont étudié la combinaison d'un procédé photocatalytique (en tant qu'étape de prétraitement) au traitement biologique conventionnel par boues activées. Dans ce contexte, le colorant Vert Réactif 12 (RG-12) a été prétraité photocatalytiquement à l'aide de polyester imprégné de TiO_2 comme catalyseur supporté sous lumière UV dans un réacteur discontinu. La photocatalyse en prétraitement (pendant 4 et 8 h d'irradiation) a été associée à 7 jours de traitement biologique aérobie. L'efficacité de la dégradation par les procédés combinés atteint 59,6 % et 74,9 % pour les échantillons traités par photocatalyse pendant 4 et 8 h, respectivement. Une diminution significative de la demande chimique en oxygène (DCO) d'environ 74,9% a été obtenue après les processus de photocatalyse/biodégradation. De plus, une diminution de la phytotoxicité a été obtenue démentrée par les valeurs de l'indice de germination (IG) des graines de Cresson qui est passé de 46,2 à 92,8 % [111].

Zhang *et al*.(2017) ont combiné le processus photocatalytique et biologique pour l'élimination du colorant brillant réactif rouge X-3b. Les bactéries photosynthétiques encapsulées dans des billes d'alginate de calcium ont été préparées par auto-assemblage et ont été combiné avec le photocatalyseurs (g-C3N4-P25) pour la dégradation du polluant cible. Ce système a atteint une efficacité d'élimination de 94% pour le colorant X-3b et a également réduit de 84,7% la DCO des échantillons [112].

Une nouvelle technologie hautement efficace, couplant intimement la photocatalyse et la biodégradation (ICPB) pour le traitement du colorant Bleu de Méthylène a été examiné par Xiong *et al*.(2020), et le support de l'ICPB basé sur de la cellulose de bagasse de canne à sucre (SBC) a été préparée avec succès via TiO_2. En conséquence, la performance de dégradation du procédé ICPB était meilleure que celle de la photocatalyse et de la biodégradation seules. Le taux de l'élimination finale de l'ICPB (92,08 %) était meilleur que celui de la photocatalyse (83,29 %) et de la biodégradation (70,26%) [113].

La Décoloration et la minéralisation du colorant Noir Réactif 5 (RB5) par photocatalyse (UV/TiO_2) et biodégradation intimement couplés (ICPB) sur un nouveau support de biofilm recouvert de TiO_2 a été étudié dans un réacteur photocatalytique à biofilm par Li *et al*. (2011). La photocatalyse seule avec revêtement TiO_2 a permi d'éliminer le composé cible RB5 et la DCO avec un taux de 97 et 47 %, respectivement. L'ajout du biofilm à l'intérieur des porteurs

macroporeux a maintenu une élimination similaire de RB5, mais l'élimination de la DCO a augmenté à 65 %, ce qui prouve l'efficacité de l'ICPB [114].

Conclusion

Une énorme quantité d'eau est consommée par le les industries textiles qui rejettent une grande quantité d'effluents contenant des polluants organiques et inorganiques. Afin de protéger l'environnement de ces polluants organiques et de réutiliser les eaux usées, les effluents doivent être traités obligatoirement au niveau de toutes les industries du monde. Ce travail de synthèse bibliographique discute les technologies (Physico-chimiques et biologiques avancés) récente et les derniers travaux de recherche qui ont été utilisé dans le traitement des rejets textile pour atteindre la norme de décharge. Les techniques biologiques et photocatalytiques discuté ci-dessus semblent être les meilleures options pour l'abattement de la pollution. Dans le scénario actuel, ces méthodes de traitement ont suscité un intérêt important de la part de la communauté scientifique environnementale. En raison des cycles de vie potentiellement plus longs, de la facilité d'entretien, des faibles coûts d'investissement, et la capacité à traiter plusieurs contaminants organiques dans les eaux usées, ces méthodes sont considérées comme opportunes. Au cours des cinq dernières années, le couplage simultané de processus photocatalytiques et biologiques comme alternative émergente prometteuse pour la décontamination de l'eau a été le domaine d'intérêt de beaucoup de recherches, en particulier pour l'élimination des colorants textiles. La décontamination et les performances du couplage simultané sont supérieures aux performances individuelles.

La présentation des différentes méthodes analytiques, produits et matériel utilisés ainsi que les diffférentes techniques de caractérisation des matériaux élaboré est bien détaillée dans le prochains chapitre.

Références

[1] P. Srivatsav, B.S. Bhargav, V. Shanmugasundaram, J. Arun, K.P. Gopinath, A. Bhatnagar, Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (Dyes) from aqueous environment: A review, Water (Switzerland). 12 (2020) 1–27. https://doi.org/10.3390/w12123561.

[2] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, Sci. Total Environ. 717 (2020) 137222. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222.

[3] S. Varjani, P. Rakholiya, H.Y. Ng, S. You, J.A. Teixeira, Microbial degradation of dyes: An overview, Bioresour. Technol. 314 (2020) 123728. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123728.

[4] M. Köktürk, F. Altindağ, G. Ozhan, M.H. Çalimli, M.S. Nas, Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of Danio rerio, Comp. Biochem. Physiol. Part - C Toxicol. Pharmacol. 242 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108947.

[5] S. Benkhaya, S. M' rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, Inorg. Chem. Commun. 115 (2020) 107891. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891.

[6] S. Popli, U.D. Patel, Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review, Int. J. Environ. Sci. Technol. 12 (2015) 405–420. https://doi.org/10.1007/s13762-014-0499-x.

[7] B. Said, R. Souad M', E.H. Ahmed, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, Inorg. Chem. Commun. 3 (2020) 107891.

[8] M. Hasanpour, M. Hatami, Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study, J. Mol. Liq. 309 (2020) 113094. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113094.

[9] E. Routoula, S. V. Patwardhan, Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential, Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 647–664. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03737.

[10] A. Krishna Moorthy, B. Govindarajan Rathi, S.P. Shukla, K. Kumar, V. Shree Bharti, Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae, Environ. Toxicol. Pharmacol. 82 (2021) 103552. https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103552.

[11] V.L. da Silva, G. Dilarri, C.R. Mendes, R.B. Lovaglio, A.R. Gonçalves, R.N. Montagnolli, J. Contiero, Rhamnolipid from Pseudomonas aeruginosa can improve the removal of Direct Orange 2GL in textile dye industry effluents, J. Mol. Liq. 321 (2021). https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114753.

[12] L. Ayed, N. Ladhari, R. El Mzoughi, K. Chaieb, Decolorization and phytotoxicity reduction of reactive blue 40 dye in real textile wastewater by active consortium: Anaerobic/aerobic algal-bacterial-probiotic bioreactor, J. Microbiol. Methods. 181 (2021) 106129. https://doi.org/10.1016/j.mimet.2020.106129.

[13] W. Fritzke, E.G. Salla, M.D. Bagatini, B. da Silva Rosa Bonadiman, E. Skoronski, L.S.

Moroni, A.P. Kempka, Peroxidase of Cedrela fissilis leaves: Biochemical characterization and toxicity of enzymatically decolored solution of textile dye Brilliant Sky-Blue G, Biocatal. Agric. Biotechnol. 24 (2020) 101553. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101553.

[14] K. Roy, C.K. Ghosh, C.K. Sarkar, Degradation of toxic textile dyes and detection of hazardous Hg2+ by low-cost bioengineered copper nanoparticles synthesized using Impatiens balsamina leaf extract, Mater. Res. Bull. 94 (2017) 257–262. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.016.

[15] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, T. Kumar Mallick, A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment, Chem. Rec. 21 (2021) 1570–1610. https://doi.org/10.1002/tcr.202000153.

[16] J. Liang, X. an Ning, J. Sun, J. Song, J. Lu, H. Cai, Y. Hong, Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand, Ecotoxicol. Environ. Saf. 166 (2018) 56–62. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.106.

[17] O.M. Cornejo, M. Ortiz, Z.G. Aguilar, J.L. Nava, Degradation of Acid Violet 19 textile dye by electro-peroxone in a laboratory flow plant, Chemosphere. 271 (2021). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129804.

[18] S. Kalaiarasan, P. Uthirakumar, D. Shim, I.H. Lee, The degradation profile of high molecular weight textile reactive dyes: A daylight induced photocatalytic activity of ZnO/carbon quantum dot photocatalyst, Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. 15 (2021) 100423. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100423.

[19] L.V.T.D. Alencar, L.M.S. Passos, M.A.R. Martins, I.M.A. Barreto, C.M.F. Soares, A.S. Lima, R.L. Souza, Complete process for the selective recovery of textile dyes using aqueous two-phase system, Sep. Purif. Technol. 253 (2020) 117502. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117502.

[20] N. Methneni, J.A.M. González, J. Van Loco, R. Anthonissen, J. Van de Maele, L. Verschaeve, M. Fernandez-Serrano, H. Ben Mansour, Ecotoxicity profile of heavily contaminated surface water of two rivers in Tunisia, Environ. Toxicol. Pharmacol. 82 (2021). https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103550.

[21] N. Methneni, J.A. Morales-González, A. Jaziri, H. Ben Mansour, M. Fernandez-Serrano, Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests, Environ. Res. 196 (2021). https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956.

[22] E.M. Costa, S. Silva, M. Veiga, P. Baptista, F.K. Tavaria, M.E. Pintado, Textile dyes loaded chitosan nanoparticles: Characterization, biocompatibility and staining capacity, Carbohydr. Polym. 251 (2021) 117120. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117120.

[23] K.T. Kubra, M.S. Salman, M.N. Hasan, Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent, J. Mol. Liq. 328 (2021) 115468. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115468.

[24] S. Sivalingam, S. Sen, Rice husk ash derived nanocrystalline ZSM-5 for highly efficient removal of a toxic textile dye, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 14853–14864. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.074.

[25] A.R. Ribeiro, G. de A. Umbuzeiro, Effects of a textile azo dye on mortality, regeneration, and reproductive performance of the planarian, Girardia tigrina, Environ. Sci. Eur. 26 (2014) 1–8. https://doi.org/10.1186/s12302-014-0022-5.

[26] J. Duarte Baumer, A. Valério, S.M.A.G.U. de Souza, G.S. Erzinger, A. Furigo, A.A.U. de Souza, Toxicity of enzymatically decolored textile dyes solution by horseradish peroxidase, J. Hazard. Mater. 360 (2018) 82–88. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.102.

[27] C. Belpaire, T. Reyns, C. Geeraerts, J. Van Loco, Toxic textile dyes accumulate in wild European eel Anguilla anguilla, Chemosphere. 138 (2015) 784–791. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.007.

[28] U. Roy, S. Sengupta, P. Banerjee, P. Das, A. Bhowal, S. Datta, Assessment on the decolourization of textile dye (Reactive Yellow) using Pseudomonas sp. immobilized on fly ash: Response surface methodology optimization and toxicity evaluation, J. Environ. Manage. 223 (2018) 185–195. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.026.

[29] B. Sarwan, B. Pare, A.D. Acharya, S.B. Jonnalagadda, Mineralization and toxicity reduction of textile dye neutral red in aqueous phase using BiOCl photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 116 (2012) 48–55. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.07.006.

[30] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 4676–4697. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060.

[31] M.R. Samarghandi, A. Dargahi, H. Zolghadr Nasab, E. Ghahramani, S. Salehi, Degradation of azo dye Acid Red 14 (AR14) from aqueous solution using H2O2/nZVI and S2O82–/nZVI processes in the presence of UV irradiation, Water Environ. Res. 92 (2020) 1173–1183. https://doi.org/10.1002/wer.1312.

[32] S. Samsami, M. Mohamadi, M.H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, Process Saf. Environ. Prot. 143 (2020) 138–163. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034.

[33] K. Singh, S. Arora, Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 41 (2011) 807–878. https://doi.org/10.1080/10643380903218376.

[34] N.Y. Donkadokula, A.K. Kola, I. Naz, D. Saroj, A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 19 (2020) 543–560. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z.

[35] K. Sarayu, S. Sandhya, Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review, Appl. Biochem. Biotechnol. 167 (2012) 645–661. https://doi.org/10.1007/s12010-012-9716-6.

[36] D. Bhatia, N.R. Sharma, J. Singh, R.S. Kanwar, Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 47 (2017) 1836–1876. https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263.

[37] M.B. Ceretta, Y. Vieira, E.A. Wolski, E.L. Foletto, S. Silvestri, Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile

wastewater, J. Water Process Eng. 35 (2020) 101230. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101230.

[38] J.J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P. Fernández Ibañez, M. Sillanpää, A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters, J. Clean. Prod. 258 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694.

[39] Gunture, A. Singh, A. Bhati, P. Khare, K.M. Tripathi, S.K. Sonkar, Soluble Graphene Nanosheets for the Sunlight-Induced Photodegradation of the Mixture of Dyes and its Environmental Assessment, Sci. Rep. 9 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1038/s41598-019-38717-1.

[40] W. Xiao, X. Jiang, X. Liu, W. Zhou, Z.N. Garba, I. Lawan, L. Wang, Z. Yuan, Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials, J. Clean. Prod. (2020) 124773. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773.

[41] M.J. Muñoz-Batista, R. Luque, Heterogeneous photocatalysis, 2021. https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026.

[42] M. Ismael, A review on graphitic carbon nitride (g-C3N4) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis, J. Alloys Compd. 846 (2020) 156446. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156446.

[43] A.T. Le, M. Ahmadipour, S.Y. Pung, A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications, J. Alloys Compd. 844 (2020) 156172. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156172.

[44] P. Basnet, S. Chatterjee, Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review, Nano-Structures and Nano-Objects. 22 (2020) 100426. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100426.

[45] S. Mustapha, M.M. Ndamitso, A.S. Abdulkareem, J.O. Tijani, D.T. Shuaib, A.O. Ajala, A.K. Mohammed, Application of TiO2 and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment: a review, Springer International Publishing, 2020. https://doi.org/10.1007/s13201-019-1138-y.

[46] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review, Energy Reports. 6 (2020) 46–62. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.070.

[47] M. Sheikh, M. Pazirofteh, M. Dehghani, M. Asghari, M. Rezakazemi, C. Valderrama, J.L. Cortina, Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review, Chem. Eng. J. 391 (2020) 123475. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123475.

[48] S. Goel, B. Kumar, A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures, J. Alloys Compd. 816 (2020) 152491. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491.

[49] S. Liang, K. Xiao, Y. Mo, X. Huang, A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling, J. Memb. Sci. 394–395 (2012) 184–192. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.040.

[50] S.H. Khan, B. Pathak, Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent

pesticides: A comprehensive review, Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. 13 (2020) 100290. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100290.

[51] E. Albiter, A.S. Merlano, E. Rojas, J.M. Barrera-Andrade, Á. Salazar, M.A. Valenzuela, Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of zno–graphene nanocomposites: A review, J. Compos. Sci. 5 (2021) 1–40. https://doi.org/10.3390/jcs5010004.

[52] G.K. Weldegebrieal, Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review, Inorg. Chem. Commun. 120 (2020) 108140. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108140.

[53] B. Srikanth, R. Goutham, R. Badri Narayan, A. Ramprasath, K.P. Gopinath, A.R. Sankaranarayanan, Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment, J. Environ. Manage. 200 (2017) 60–78. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063.

[54] O. Ounas, B. Lekhlif, J. Jamal-Eddine, The facile immobilization of ZnO into a polymer surface for photodegradation of organic contaminants, Mater. Today Proc. 30 (2019) 816–822. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.179.

[55] H. Bel Hadjltaief, S. Ben Ameur, P. Da Costa, M. Ben Zina, M. Elena Galvez, Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay, Appl. Clay Sci. 152 (2018) 148–157. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.008.

[56] A. Inderyas, I.A. Bhatti, A. Ashar, M. Ashraf, A. Ghani, M. Yousaf, M. Mohsin, M. Ahmad, S. Rafique, N. Masood, M. Iqbal, Synthesis of immobilized ZnO over polyurethane and photocatalytic activity evaluation for the degradation of azo dye under UV and solar light irardiation, Mater. Res. Express. 7 (2020). https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab715f.

[57] O. Sacco, M. Matarangolo, V. Vaiano, G. Libralato, M. Guida, G. Lofrano, M. Carotenuto, Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor, Sci. Total Environ. 644 (2018) 430–438. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.388.

[58] H. Mahdizadeh, A. Nasiri, M.A. Gharaghani, G. Yazdanpanah, Hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface for degradation of acid red 18 dye, MethodsX. 7 (2020) 101118. https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.101118.

[59] S. Deebansok, T. Amornsakchai, P. Sae-Ear, P. Siriphannon, S.M. Smith, Sphere-like and flake-like ZnO immobilized on pineapple leaf fibers as easy-to-recover photocatalyst for the degradation of congo red, J. Environ. Chem. Eng. (2020) 104746. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104746.

[60] R.D. Suryavanshi, S. V. Mohite, A.A. Bagade, S.K. Shaikh, J.B. Thorat, K.Y. Rajpure, Nanocrystalline immobilised ZnO photocatalyst for degradation of benzoic acid and methyl blue dye, Elsevier Ltd, 2018. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.042.

[61] Z. Isik, Z. Bilici, S.K. Adiguzel, H.C. Yatmaz, N. Dizge, Entrapment of TiO 2 and ZnO powders in alginate beads: Photocatalytic and reuse efficiencies for dye solutions and toxicity effect for DNA damage, Environ. Technol. Innov. 14 (2019) 100358.

https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100358.

[62] H.D. Bouras, Z. Isik, E. Bezirhan Arikan, N. Bouras, A. Chergui, H.C. Yatmaz, N. Dizge, Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi, Biochem. Eng. J. 146 (2019) 150–159. https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.03.014.

[63] M.A. Behnajady, S.G. Moghaddam, N. Modirshahla, M. Shokri, Investigation of the effect of heat attachment method parameters at photocatalytic activity of immobilized ZnO nanoparticles on glass plate, Desalination. 249 (2009) 1371–1376. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.021.

[64] N. Yudasari, D.S. Kennedy, M.M. Suliyanti, Pulse laser deposition (PLD) technique for ZnO photocatalyst fabrication, J. Phys. Conf. Ser. 1191 (2019). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012009.

[65] K. Kaviyarasu, C. Maria Magdalane, K. Kanimozhi, J. Kennedy, B. Siddhardha, E. Subba Reddy, N.K. Rotte, C.S. Sharma, F.T. Thema, D. Letsholathebe, G.T. Mola, M. Maaza, Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 173 (2017) 466–475. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.06.026.

[66] H.K. Hakki, S. Allahyari, N. Rahemi, M. Tasbihi, Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol–gel dip-coated TiO2–ZnO films on glass plates, Comptes Rendus Chim. 22 (2019) 393–405. https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.05.007.

[67] V. Mata, A. Maldonado, M. de la Luz Olvera, Deposition of ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique. Effect of the milling speed and time and its application in photocatalysis, Mater. Sci. Semicond. Process. 75 (2018) 288–295. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.038.

[68] I. Loyola Poul Raj, A. Jegatha Christy, R. David Prabu, N. Chidhambaram, M. Shkir, S. AlFaify, A. Khan, Significance of Ni doping on structure-morphology-photoluminescence, optical and photocatalytic activity of CBD grown ZnO nanowires for opto-photocatalyst applications, Inorg. Chem. Commun. 119 (2020) 108082. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108082.

[69] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant, Solid State Sci. 98 (2019) 106039. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106039.

[70] R. Ebrahimi, A. Maleki, Y. Zandsalimi, R. Ghanbari, B. Shahmoradi, R. Rezaee, M. Safari, S.W. Joo, H. Daraei, S. Harikaranahalli Puttaiah, O. Giahi, Photocatalytic degradation of organic dyes using WO 3 -doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution, J. Ind. Eng. Chem. 73 (2019) 297–305. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.041.

[71] A. Lateef, M.N. Chaudhry, S. Ilyas, Biological treatment of dairy wastewater using activated sludge, ScienceAsia. 39 (2013) 179–185. https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2013.39.179.

[72] Y. Zhang, M. Kuroda, S. Arai, F. Kato, D. Inoue, M. Ike, Biological removal of selenate in saline wastewater by activated sludge under alternating anoxic/oxic conditions, Front. Environ. Sci. Eng. 13 (2019) 327–335. https://doi.org/10.1007/s11783-019-1154-z.

[73] R.O. Cristóvão, C. Gonçalves, C.M. Botelho, R.J.E. Martins, J.M. Loureiro, R.A.R. Boaventura, Fish canning wastewater treatment by activated sludge: Application of factorial design optimization. Biological treatment by activated sludge of fish canning wastewater., Water Resour. Ind. 10 (2015) 29–38. https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.03.001.

[74] X. Wu, Y. Yang, G. Wu, J. Mao, T. Zhou, Simulation and optimization of a coking wastewater biological treatment process by activated sludge models (ASM), J. Environ. Manage. 165 (2016) 235–242. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.041.

[75] S.K. Sen, S. Raut, P. Bandyopadhyay, S. Raut, Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review, Fungal Biol. Rev. 30 (2016) 112–133. https://doi.org/10.1016/j.fbr.2016.06.003.

[76] S.K. Toker, H. Evlat, A. Koçyiğit, Screening of newly isolated marine-derived fungi for their laccase production and decolorization of different dye types, Reg. Stud. Mar. Sci. 45 (2021). https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101837.

[77] S.A. Khan, S. Mehmood, Nabeela, A. Iqbal, M. Hamayun, Industrial polluted soil borne fungi decolorize the recalcitrant azo dyes Synozol red HF–6BN and Synozol black B, Ecotoxicol. Environ. Saf. 206 (2020) 111381. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111381.

[78] A. Merino-Restrepo, F. Mejía-Otálvaro, C. Velásquez-Quintero, A. Hormaza-Anaguano, Evaluation of several white-rot fungi for the decolorization of a binary mixture of anionic dyes and characterization of the residual biomass as potential organic soil amendment, J. Environ. Manage. 254 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109805.

[79] C. Zafiu, F. Part, E.K. Ehmoser, M.A. Kähkönen, Investigations on inhibitory effects of nickel and cobalt salts on the decolorization of textile dyes by the white rot fungus Phanerochaete velutina, Ecotoxicol. Environ. Saf. 215 (2021). https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112093.

[80] T. Gao, D. Qin, S. Zuo, Y. Peng, J. Xu, B. Yu, H. Song, J. Dong, Decolorization and detoxification of triphenylmethane dyes by isolated endophytic fungus, Bjerkandera adusta SWUSI4 under non-nutritive conditions, Bioresour. Bioprocess. 7 (2020). https://doi.org/10.1186/s40643-020-00340-8.

[81] G. Singh, S.K. Dwivedi, Decolorization and degradation of Direct Blue-1 (Azo dye) by newly isolated fungus Aspergillus terreus GS28, from sludge of carpet industry, Environ. Technol. Innov. 18 (2020) 100751. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100751.

[82] W.M. Abd El-Rahim, H. Moawad, A.Z. Abdel Azeiz, M.J. Sadowsky, Optimization of conditions for decolorization of azo-based textile dyes by multiple fungal species, J. Biotechnol. 260 (2017) 11–17. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2017.08.022.

[83] A. Essekri, A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, Z. Ajmal, M. El Ouardi, A. Ait Addi, A. Albourine, Novel citric acid-functionalized brown algae with a high removal efficiency of crystal violet dye from colored wastewaters: insights into equilibrium, adsorption mechanism, and reusability, Int. J. Phytoremediation. 23 (2021) 336–346. https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1813686.

[84] M.M. El-Sheekh, A.R. El-Shanshoury, G.W. Abou-El-Souod, D.Y. Gharieb, S.M. El Shafay, Decolorization of dyestuffs by some species of green algae and cyanobacteria

and its consortium, Int. J. Environ. Sci. Technol. (2021). https://doi.org/10.1007/s13762-020-03108-x.

[85] K. Behl, S. Sinha, M. Sharma, R. Singh, M. Joshi, A. Bhatnagar, S. Nigam, One-time cultivation of Chlorella pyrenoidosa in aqueous dye solution supplemented with biochar for microalgal growth, dye decolorization and lipid production, Chem. Eng. J. 364 (2019) 552–561. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.180.

[86] T. Fazal, A. Mushtaq, F. Rehman, A. Ullah Khan, N. Rashid, W. Farooq, M.S.U. Rehman, J. Xu, Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae, Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 3107–3126. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.029.

[87] G. Kumar, M. Huy, P. Bakonyi, K. Bélafi-Bakó, S.H. Kim, Evaluation of gradual adaptation of mixed microalgae consortia cultivation using textile wastewater via fed batch operation, Biotechnol. Reports. 20 (2018) 0–6. https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00289.

[88] P.K. Singh, R.L. Singh, Bio-removal of Azo Dyes: A Review, Int. J. Appl. Sci. Biotechnol. 5 (2017) 108–126. https://doi.org/10.3126/ijasbt.v5i2.16881.

[89] G. Mustafa, M. Tariq Zahid, S. Ali, S. Zaghum Abbas, M. Rafatullah, Biodegradation and discoloration of disperse blue-284 textile dye by Klebsiella pneumoniae GM-04 bacterial isolate, J. King Saud Univ. - Sci. 33 (2021) 101442. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101442.

[90] S. Srinivasan, S.K. Sadasivam, Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems, J. Water Process Eng. 22 (2018) 180–191. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.004.

[91] S. Srinivasan, S.K. Sadasivam, Biodegradation of textile azo dyes by textile effluent non-adapted and adapted Aeromonas hydrophila, Environ. Res. 194 (2021) 110643. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110643.

[92] K. Thiruppathi, K. Rangasamy, M. Ramasamy, D. Muthu, Evaluation of textile dye degrading potential of ligninolytic bacterial consortia, Environ. Challenges. 4 (2021) 100078. https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100078.

[93] M.Z. Hossen, M.E. Hussain, A. Hakim, K. Islam, M.N. Uddin, A.K. Azad, Biodegradation of reactive textile dye Novacron Super Black G by free cells of newly isolated Alcaligenes faecalis AZ26 and Bacillus spp obtained from textile effluents, Heliyon. 5 (2019) e02068. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02068.

[94] S. Thangaraj, P.O. Bankole, S.K. Sadasivam, Microbial degradation of azo dyes by textile effluent adapted, Enterobacter hormaechei under microaerophilic condition, Microbiol. Res. 250 (2021) 126805. https://doi.org/10.1016/j.micres.2021.126805.

[95] M. El Bouraie, W.S. El Din, Biodegradation of Reactive Black 5 by Aeromonas hydrophila strain isolated from dye-contaminated textile wastewater, Sustain. Environ. Res. 26 (2016) 209–216. https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.014.

[96] S.S. Ali, R. Al-Tohamy, E. Koutra, A.H. El-Naggar, M. Kornaros, J. Sun, Valorizing lignin-like dyes and textile dyeing wastewater by a newly constructed lipid-producing and lignin modifying oleaginous yeast consortium valued for biodiesel and bioremediation, J. Hazard. Mater. 403 (2021) 123575.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123575.

[97] S.S. Ali, J. Sun, E. Koutra, N. El-Zawawy, T. Elsamahy, M. El-Shetehy, Construction of a novel cold-adapted oleaginous yeast consortium valued for textile azo dye wastewater processing and biorefinery, Fuel. 285 (2021) 119050. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119050.

[98] P. Saravanan, S. Kumaran, S. Bharathi, P. Sivakumar, P. Sivakumar, S.R. Pugazhvendan, W. Aruni, S. Renganathan, Bioremediation of synthetic textile dyes using live yeast Pichia pastoris, Environ. Technol. Innov. 22 (2021) 101442. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101442.

[99] M.M. Martorell, H.F. Pajot, L.I.C. d. Figueroa, Biological degradation of Reactive Black 5 dye by yeast Trichosporon akiyoshidainum, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 5987–5993. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.012.

[100] X. Zhang, X. Li, Q. Zhang, Q. Peng, W. Zhang, F. Gao, New insight into the biological treatment by activated sludge: The role of adsorption process, Bioresour. Technol. 153 (2014) 160–164. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.084.

[101] B.J. Ni, H.Q. Yu, Microbial products of activated sludge in biological wastewater treatment systems: A critical review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 42 (2012) 187–223. https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507696.

[102] P. Mullai, M.K. Yogeswari, S. Vishali, M.M. Tejas Namboodiri, B.D. Gebrewold, E.R. Rene, K. Pakshirajan, Aerobic Treatment of Effluents From Textile Industry, Elsevier B.V., 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63665-2.00001-1.

[103] J. Nath, S. Bag, D. Bera, L. Ray, Biotreatment of malachite green from aqueous solution and simulated textile effluent by growing cells (batch mode) and activated sludge system, Groundw. Sustain. Dev. 8 (2019) 172–178. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.11.002.

[104] I. Manai, B. Miladi, A. El Mselmi, M. Hamdi, H. Bouallagui, Improvement of activated sludge resistance to shock loading by fungal enzyme addition during textile wastewater treatment, Environ. Technol. (United Kingdom). 38 (2017) 880–890. https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1214623.

[105] H. Li, L. Tan, S. Ning, M. He, Reactor performance and microbial community dynamics during aerobic degradation and detoxification of Acid Red B with activated sludge bioaugmented by a yeast Candida tropicalis TL-F1 in MBR, Int. Biodeterior. Biodegrad. 104 (2015) 149–156. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.06.006.

[106] M. Haddad, S. Abid, M. Hamdi, H. Bouallagui, Reduction of adsorbed dyes content in the discharged sludge coming from an industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process, J. Environ. Manage. 223 (2018) 936–946. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.009.

[107] H. Hamdi, A. Namane, D. Hank, A. Hellal, Coupling of photocatalysis and biological treatment for phenol degradation: Application of factorial design methodology, J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 3953–3961.

[108] C.Y. Chen, J.T. Kuo, H.A. Yang, Y.C. Chung, A coupled biological and photocatalysis pretreatment system for the removal of crystal violet from wastewater, Chemosphere. 92 (2013) 695–701. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.040.

[109] T.R. Waghmode, M.B. Kurade, R.T. Sapkal, C.H. Bhosale, Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red, J. Hazard. Mater. 371 (2019) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.004.

[110] T.G. Ambaye, K. Hagos, Photocatalytic and biological oxidation treatment of real textile wastewater, Nanotechnol. Environ. Eng. 5 (2020). https://doi.org/10.1007/s41204-020-00094-w.

[111] H. Zeghioud, N. Khellaf, A. Amrane, H. Djelal, M. Bouhelassa, A.A. Assadi, S. Rtimi, Combining photocatalytic process and biological treatment for Reactive Green 12 degradation: optimization, mineralization, and phytotoxicity with seed germination, Environ. Sci. Pollut. Res. (2020) 1–10. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1.

[112] X. Zhang, Y. Wu, G. Xiao, Z. Tang, M. Wang, F. Liu, X. Zhu, Simultaneous photocatalytic and microbial degradation of dye-containing wastewater by a novel g-C3 N4 -P25 /photosynthetic bacteria composite, PLoS One. 12 (2017) 1–16. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172747.

[113] J. Xiong, S. Guo, T. Zhao, Y. Liang, J. Liang, S. Wang, H. Zhu, L. Zhang, J.R. Zhao, G. Chen, Degradation of methylene blue by intimate coupling photocatalysis and biodegradation with bagasse cellulose composite carrier, Cellulose. 27 (2020) 3391–3404. https://doi.org/10.1007/s10570-020-02995-0.

[114] G. Li, S. Park, B.E. Rittmann, Degradation of reactive dyes in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor, Biotechnol. Bioeng. 109 (2012) 884–893. https://doi.org/10.1002/bit.24366.

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

Introduction

Ce chapitre décrit les caractéristiques des deux colorants étudiés et les produits chimiques utilisés, le mode opératoire des différentes analyses effectuées ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation. Les procédés des traitements des colorants adoptés dans ce travail de recherche seront présenté dans les chapitres suivants.

2.1 Matériel et méthodes

2.1.1 Produits chimiques

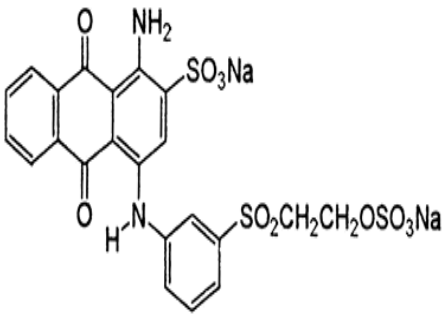
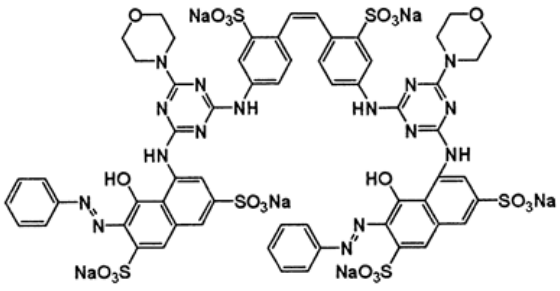
Les polluants sélectionnés dans cette étude sont deux colorants textiles à savoir Bleu Réactif 19 (RB19) et Rouge Direct 227 (DR227).

Le colorant Bleu Réactif 19 (RB19) est de marque ACROS Organics. Ce colorant a été choisi car il est considéré comme un colorant modèle de la famille des anthraquinones, il représente un danger potentiel pour la faune et la flore aquatique s'il est directement déversé dans les matrices d'eau sans aucun traitement, son élimination est crucial.

Le deuxième colorant qui fait l'objet de cette étude est le colorant Rouge Direct 227 (DR227) qui a été obtenu d'une industrie textile TEXALG située à Boufarik, Blida, Algérie. C'est un colorant bi-azoïque ce qui lui confère une stabilité élevée et le rend récalcitrant aux traitement conventionnels.

Les caractéristiques des deux colorants sont rassemblées dans le tableau 2.1:

Tableau 2. 1: Caractéristique des colorants RB19 et DR227

Nom commercial	Remazol Bleu Brilliant R	Solophenyl Red 7BE
Nomenclature scientifique	Reactif Bleu 19	Rouge Direct 227
Structure moléculaire		
Formule moléculaire	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	$C_{60}H_{46}N_{16}Na_6O_{22}S_6$
Type de structure	Anionique	Anionique
λ_{max} (nm)	593	542

Poids moléculaire ($g.mol^{-1}$)	626.533	1673.430

Les réactifs utilisés pour la synthèse de ZnO sont les suivants :

L'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) -Merck- avec une pureté de 99%.

Les nitrates de Zinc ($Zn(NO3)_2.6\ H_2O$) -Merck- avec une pureté de 99%.

2.2 Méthodes analytiques

2.2.1 Spectrophotométrie UV/Visible

L'évolution de la concentration des polluants (RB19 et DR227) est suivie par Spectrophotométrie. Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée.

Cette technique d'analyse dont le principe est basé sur l'absorption de la lumière par la substance traversée. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER-LAMBERT

$I = I_0 \exp(-\varepsilon .C.l)$ Éq. 2.1

Pour une substance donnée, la densité optique est proportionnelle à l'épaisseur de la cuve et à la concentration de la solution; exprimée par la relation (2.2):

$A = \varepsilon.C.l = \log(I_0/I)$ Éq. 2.2 [1]

Avec

A : Absorbance,

I : L'intensité du faisceau émergeant

I_0 : l'intensité du faisceau incident,

C : la concentra tion de la substance à analyser.

ε: coefficient d'extinction molaire de la substance à analyser,

l : épaisseur de la cuve

Le spectrophotomètre utilisé est le spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-1800, Figure 2.1) possédant une gamme spectrale de 200 à 900 nm

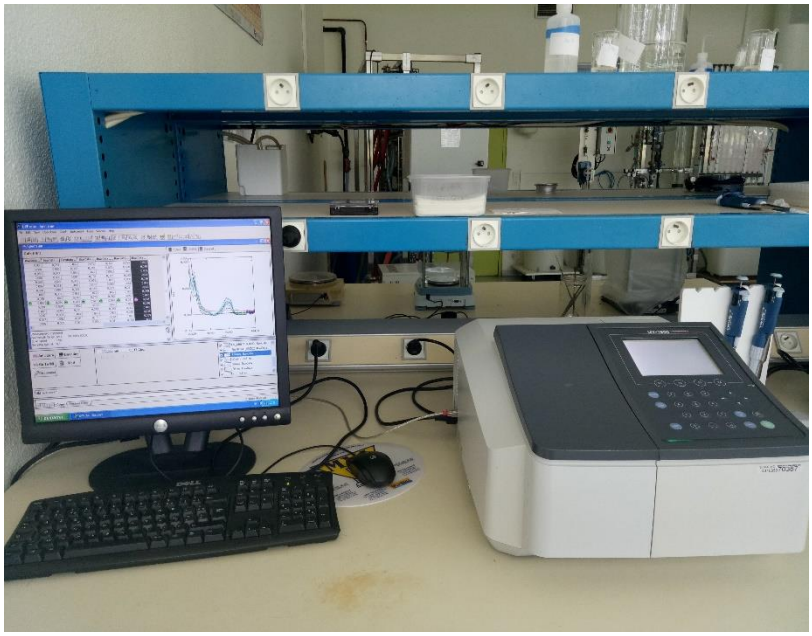


Figure 2. 1: Spectrophotomètre UV-Visible

La précision de la longueur d'onde est de ± 0.1 nm, et la reproductibilité est ≤ 0,02 nm. Une cellule en quartz ayant un trajet optique de 1cm a été utilisée. Les longueurs d'onde utilisées sont égales à 593 nm et 542 nm pour RB19 et DR227 respectivement où le pic maximal d'absorption a été détecté (figure 2.2).

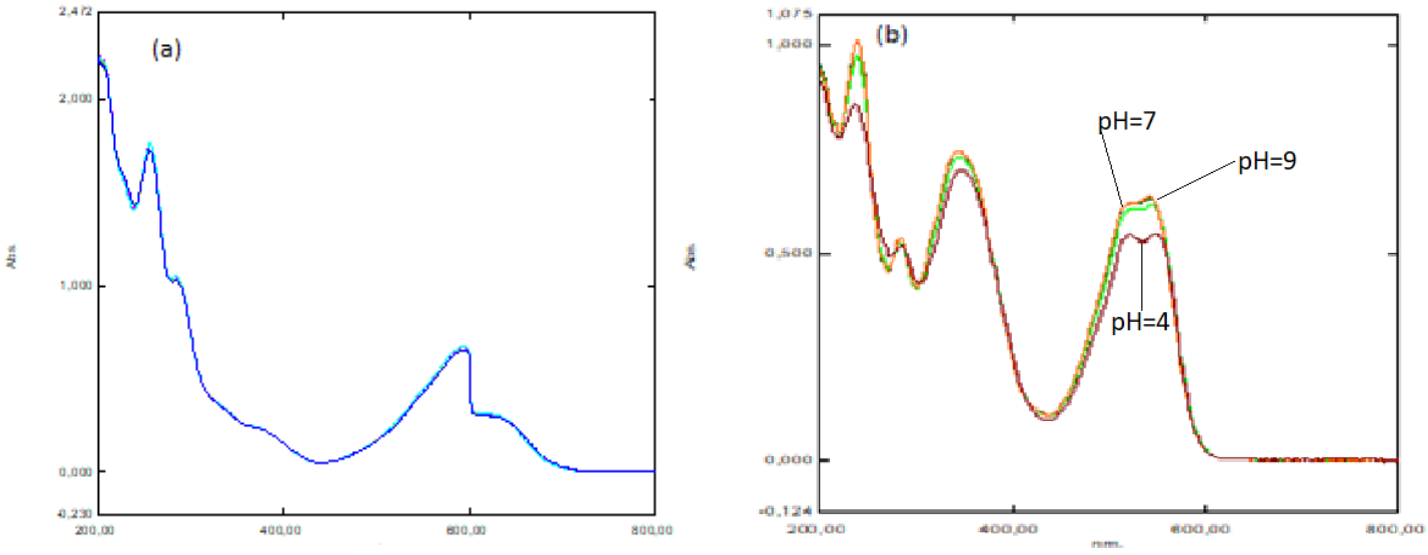


Figure 2. 2: Balayage spectral des molécules (a) : RB19, (b) : DR227 à différents pH

Le balayage Spectral des deux molécules a été réalisé dans trois milieux de pH (4, 7 et 9) à une concentration de 50 $mg.L^{-1}$ chacune, pour le colorant RB19, la molécule ne subit aucun changement en fonction du pH. Concernant le colorant DR227, il y a une petite diminution de l'intensité du spectre ce qui veut dire une diminution de la concentration de la molécule en pH acide (pH=4).

Les solutions préparées nous ont permis à partir des dilutions successives de tracer les courbes d'étalonnage reliant l'absorbance en fonction de la concentration (Figure 2.3).

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées trois fois pour chaque molécule, ensuite tracées en prenant la moyenne des trois essais.

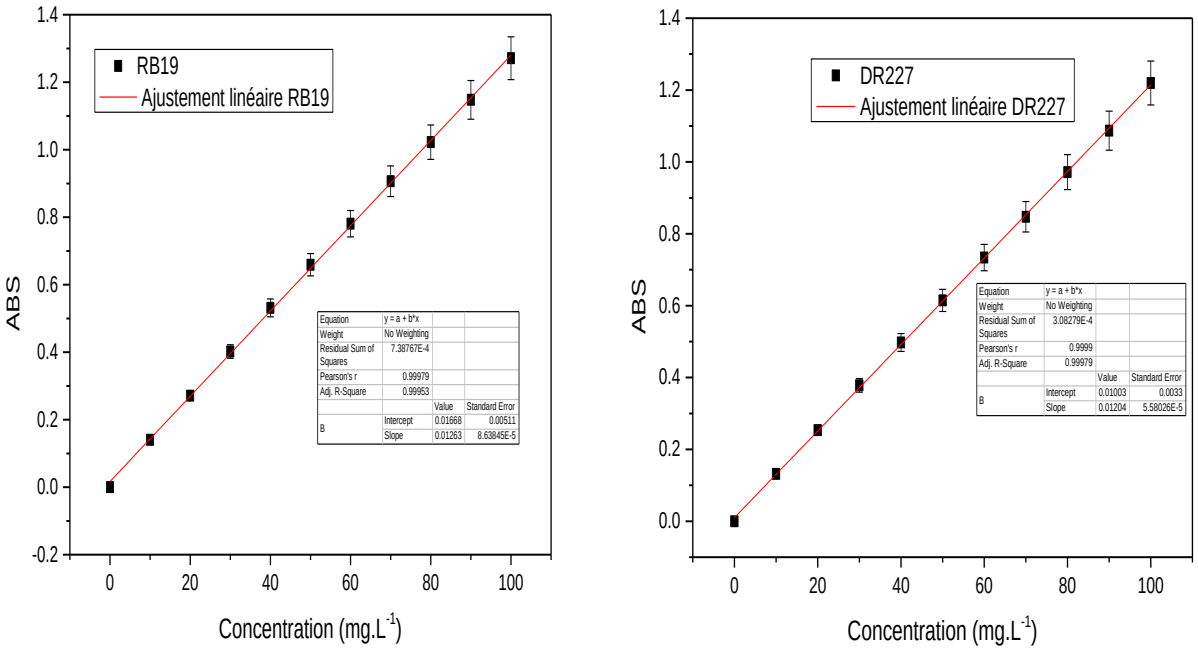


Figure 2. 3: (a): Courbe d'étalonnage de la molécule RB19 à λ_{max}= 593 nm et pH libre=5.74 (b): Courbe d'étalonnage de la molécule DR227 à λ_{max} = 542 nm et pH libre = 5.52.

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV / Vis (SHIMADZU UV-1800). Les concentrations des deux colorants ont été déduites à partir de leurs courbes d'étalonnage respectives. Les taux de constante cinétique K (min^{-1}) des deux solutions de colorants (RB19 et DR227) ont été calculés à l'aide de l'équation (2.3)

$$K_{app} * t = -Ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) \qquad \text{Éq. 2.3}$$

où: C_t est la concentration à l'instant t, et C_0 est la concentration initiale.

Afin de simuler un effluent textile réel et d'examiner les performances des couches minces telles que préparées sur la décomposition du mélange de colorants, l'étude de photo-dégradation a été réalisée sur le mélange de colorants binaires (RB19 + DR227). L'efficacité de dégradation du mélange des deux colorants a été calculée à partir de l'absorbance maximale du mélange à 550 nm par l' Équation 5.4:

$$\text{Rendement de dégradation} = \left(\frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0}\right)*100 \qquad \text{Éq. 2.4}$$

La constante cinétique K_{app} (min^{-1}) du mélange de colorants binaires (RB19 + DR227) ont été calculés en utilisant l' Équation (5.5) [2].

$$K_{app}*t = -Ln\left(\frac{ABS_t}{ABS_0}\right) \qquad \text{Éq. 2.5}$$

Où ABS_0 est l'absorbance initiale et ABS_t est l'absorbance à l'instant t.

Le pH des solutions préparées a été ajusté par H_2SO_4 (0.1 M) et NaOH (0.1 M) en utilisant le pH mètre 3310 WTW, la conductivité et la température ont été mesuré par le conductimètre 3110 WTW.

2.2.2 La Demande Biologique en Oxygène (DBO_5)

La DBO_5 a été mesurée lors des expériences initiales et finales, en présence du blanc pour la détermination de la respiration endogène des microorganismes. La technique est basée sur le principe manométrique permettant la détermination de la DBO_5 en référence à la norme NF EN 1899-2 relative à l'autocontrôle. La valeur estimé de DBO_5 a été calculée à partir de la formule suivante: DBO_5 = DCO / 1,46 [3]. L'inoculum utilisé pour les dosages BOD_5 est une solution de bactéries préparée comme suit: 55 g de terre humide ou (50 g de terre sèche) ont été agités dans un ballon de 500 ml pendant 20 min. Le surnageant a été récupéré après décantation. Le milieu minéral suivant a été utilisé pour toutes les expériences ($g.L^{-1}$): 22,5 $MgSO_47H_2O$; 27,5 $CaCl_2$; 0,15$FeCl_3$; 2,0 NH_4Cl; 6,80 Na_2HPO_4; 2.80 KH_2PO_4. L'échantillon à analyser a été introduit dans l'Oxitop IS6 (de WTW, Alès, France) comme le montre la figure 2.4, avec le milieu nutritif, la solution tampon, la solution d'inhibiteur de nitrate et la solution bactérienne. Le pH a été ajusté à une valeur de 7,0 ± 0,2. NaOH a été placé dans le capuchon en caoutchouc sur le flacon de DBO_5 pour absorber le CO_2 libéré. Après 5 jours, les mesures de DBO_5 ont été enregistrées. Les valeurs obtenues ont été multipliées par le facteur de dilution pour obtenir la valeur finale de DBO_5 (tableau2.2). Un échantillon témoin a été lancé en

appliquant le même protocole mentionné de BOD_5, il consistait en une solution de composés facilement biodégradables, à savoir l'acide glutamique (150 $mg.L^{-1}$) et le glucose (150 $mg.L^{-1}$).

Figure 2. 4: Analyse de la DBO_5: les flacons Oxitop IS6 dans l'enceinte de la DBO_5

Tableau 2. 2: Le facteur de dilution en fonction du volume de la solution pour la détermination de la DBO_5

Game de DBO_5 (mg O_2/L)	Volume de l'échantillon (mL)	Facteur de dilution
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

DBO_5 = valeur lue*facteur de dilution.

En parallèle et dans les même conditions un échantillon blanc qui contient l'eau osmosée est préparé pour soustraire la respiration endogène des boues activées de celle de l'échantillon qu'on veut déterminer sa DBO_5.

2.2.3 La Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La mesure de la DCO se fait selon le protocole suivant :

3 ml de l'échantillon sont introduite dans le tube à DCO. Le tube doit être bien mélangé pour homogénéiser l'ensemble des réactifs avec l'échantillon. Ce dernier est placé dans le réacteur de digestion (MERCK Spectroquant TR 420, figure 2.5.a) à 150°C pendant 2h. La lecture de la valeur de la DCO est effectuée après le refroidissement des tubes par le spectrophotomètre Spectroquant Move 100 (figure 2.5.b). De la même manière un tube contenant 3 ml de l'eau distillée est préparé comme témoin.

La DCO est mesurée pour toutes les expériences à l'instant initial et final.

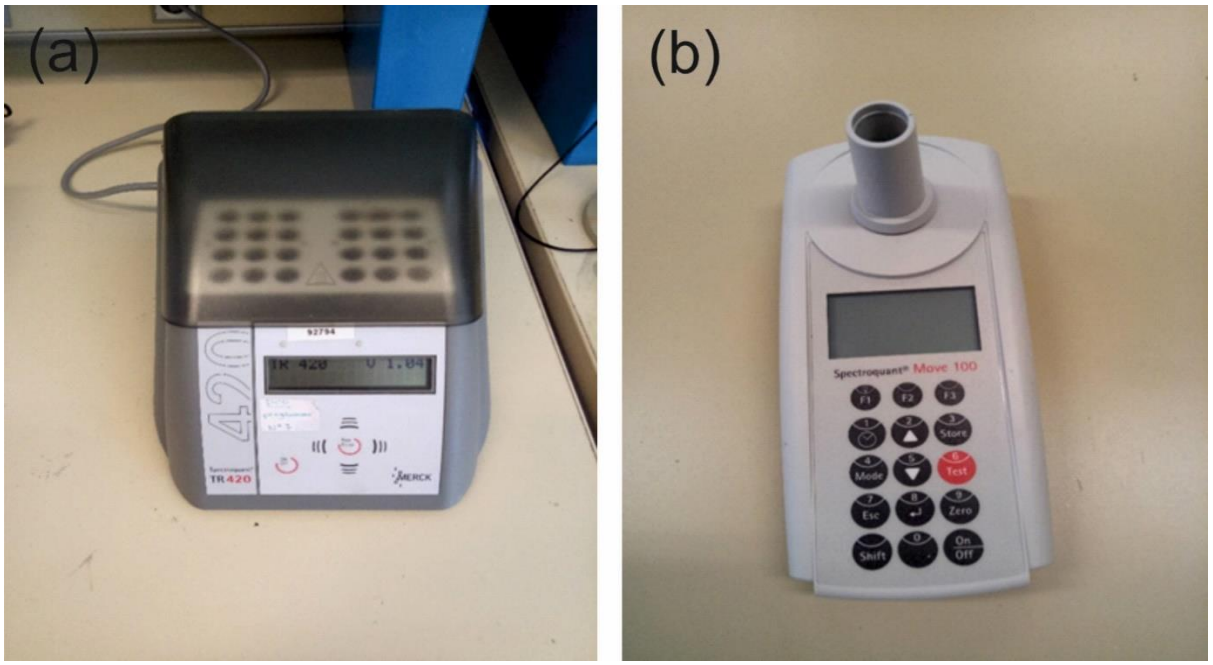


Figure 2. 5: (a) le réacteur de digestion de la DCO, (b) : Le spectrophotomètre de lecture des valeurs de la DCO.

2.2.4 Phytotoxicité des tests de germination sur les graines de Cresson

Dix papiers filtres ont été coupés à la même forme que la boîte de Pétri et placés à l'intérieur de dix boîtes de Pétri. Puis humidifié avec (5ml de l'échantillon à analyser) Les tests ont été réalisés à partir de graines de cresson. 10 graines de Cresson ont été placées dans chaque boîte de Pétri, le tout a été introduit dans une étuve (VWR INCU_Line) à 25 ° C pendant 48 h. Dans les mêmes conditions, l'échantillon témoin a été réalisé dans dix boîtes de Pétri contenant chacune 5 ml d'eau du robinet et dix graines de cresson dans chaque boites de Pétri. L'indice

de germination (IG) a été déterminé à partir du calcul de la moyenne des graines qui ont germé et de la moyenne des pousses de racines sur la base des relations suivantes:

$$GI(\%) = \left(\frac{\text{Seed germination (\%)} * \text{average of root lenght of the sample}}{\text{Seed germination (\%)} * \text{average of root length of the control}} \right) * 100 \qquad \text{Éq. 2.6 [3]}$$

Le test de phytotoxicité (figure 2.6) a été réalisé avec des graines de Cresson Alénois Bio pour la solution traitée et la solution initiale du mélange de colorants en utilisant deux marques de graines de Cresson : Ferme de Sainte Marthe dans le chapitre 4 et La Semance Bio dans le chapitre 5.

Figure 2. 6: (a) et (b) : test de phytotoxicité, (c) : graines de Cresson avant germination, (d) graines de Cresson après germination.

2.3 Techniques de caractérisation des nanocatalyseurs

Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques sont utilisées pour étudier les nanocatalyseurs synthétisés. Les propriétés morphologiques (taille de grain, forme) sont

déterminées à partir de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et de la Microscopie Électronique en Transmission (MET). Les compositions chimiques sont évaluées par Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les propriétés fonctionnelles des différentes fonctions présentes à la surface des matériaux élaborés sont étudiés par FTIR. Les propriétés structurales sont étudiées à partir de la Diffraction des Rayons X (DRX) et de la Spectroscopie Raman.

Concernant les analyses optiques et les défauts structuraux existant dans ces catalyseurs, la spectrophotométrie et la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) sont respectivement employées.

Toutes les techniques de caractérisation de ZnO présentées dans le chapitre 4 et 5 ont été réalisées à l'Institut de Chimie de l'Université de Clermont-Ferrand, France.

2.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse permettant d'étudier des échantillons solides cristallisés telles que les nanoparticules, c'est une méthode de caractérisation utilisée pour l'identification des différentes phases cristallines et la détermination de certaines propriétés structurelles, telles que l'identification des défauts dans la structure et d'autre part pour déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnuesdans le matériau. Le principe de la DRX consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins, qui dépend de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre des plans d'atomes ordonnés sur le réseau cristallin. Lorsque le rayon X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon avec un angle incident θ, les plans réticulaires (hkl) du cristal se comportent comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction (figure 2.7).

Les diagrammes obtenus sont des diffractogrammes représentant l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ. Cette méthode permet de déterminer à partir de tables cristallographiques ASTM (American Society for Testing Materials) ou des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) la structure et la phase cristalline des matériaux, ainsi que la taille et l'orientation des grains. La diffraction des rayons X a comme avantage d'être non destructive et n'exige pas de préparation spécifique pour l'échantillon.

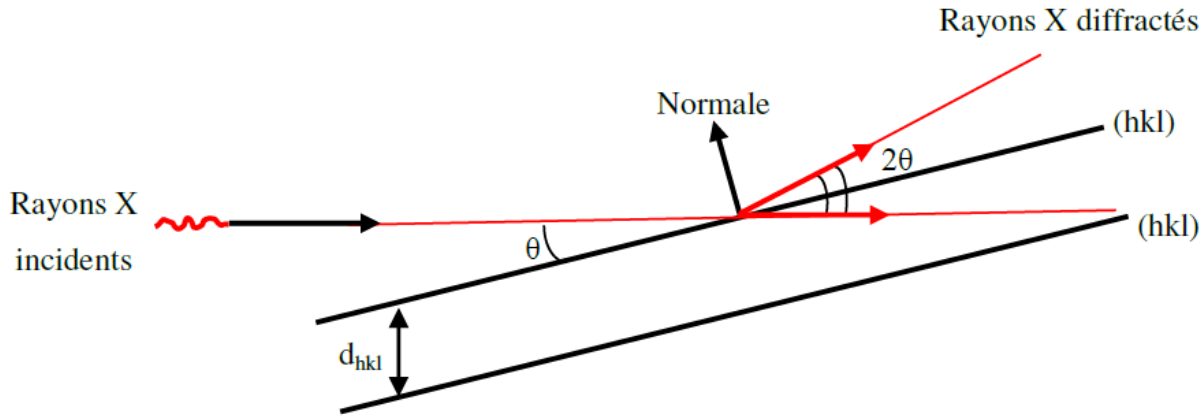


Figure 2. 7: Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l du cristal

Détermination des paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites

À partir de la loi de Bragg, les positions des raies permettent de déterminer les paramètres de maille a, b et c. De plus, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres de maille est décrite par les équations (2.7-2.10) [4].

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{(\frac{4}{3})*(h2+k2+hk)+i2*(\frac{a2}{c2})}} \qquad \text{Éq. 2.7}$$

$$2* d_{hkl} *\sin\theta=n\lambda \qquad \text{Éq. 2.8}$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3*\sin(\frac{\theta 100}{2})}} \qquad \text{Éq. 2.9}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\frac{\theta 002}{2})} \qquad \text{Éq. 2.10}$$

Les analyses DRX permettent de calculer la taille moyenne des cristallites des catalyseurs.Le plus utilisé est l'équation de Scherrer, qui met en relation la taille moyenne des cristallites des particules à la largeur d'un pic dans le diagramme de diffraction (Éq. 2.11):

$$D = 0{,}9\lambda\, \beta\cos\theta \qquad \text{Éq. 2.11}$$

Où: D est la taille moyenne des cristallites du catalyseur, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense (rad), et θ l'angle de diffraction du pic (Bragg angle) [5].

La nature cristalline et la formation des phases de ZnO étaient confirmée en utilisant deux appareils. Le ZnO préparé dans le chapitre 3 est caractérisé par D8 Advance Brucker AXS en utilisant un rayonnement Cu Kα (λ = 0,154178 nm).

Le ZnO préparé dans les chapitres 4 et 5 est caractérisé par le diffractomètre PANAlyticalXpert-PRO (rayonnement Cu, λ = 1,5406 Â)

2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz en fonction de la température. Cette technique permet de mesurer, d'une part, la stabilité thermique de l'échantillon, mais également, d'autre part si la sensibilité de l'analyse le permet, de déterminer la quantité de produits et de résidus accumulée ou adsorbée à la surface après test catalytique.

Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de réequilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température [6].

L'analyse thermique (ATG) a été réalisée avec un thermo-gravimétrique Setaram analyseur à une vitesse de chauffage de 10 ◦C min^{-1}.

2.3.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des facteurs de grandissement de l'ordre de 200 000 fois. Cela permet d'étudier la morphologie, la texture et l'homogénéité des matériaux et d'estimer la taille et la dispersion éventuelles des particules en surface.
Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l' échantillon.
L'image en MEB est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises. Suivant le type d'électrons détectés, le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires.

Lorsque le microscope électronique à balayage (MEB) est couplé à une spectroscopie des rayons X dispersive en énergie X (EDS), il est possible d' avoir accès à la composition chimique du matériau par analyse élémentaire [7].

Pour réaliser les études de la présente thèse, la morphologie et la distribution granulométrique des poudres préparées ont été analysées par microscopie électronique à balayage en utilisant deux appareils (JOEL JSM 7100-F), fonctionnant à 10 kV dans le chapitre 3 et (SEM, JEOL 5910 LV) dans le chapitre 4 et 5.

2.3.4 Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse chimique (EDX) couplé au microscope électronique à balayage permet de doser quantitativement les éléments présents dans la zone d'analyse.
Le mode EDS consiste à collecter les rayons X un à un et à mesurer l'énergie hν de chaque photon émis. En vertu de la relation d'Einstein $\Delta E = h\nu$ (ΔE étant la différence d'énergie des niveaux atomiques fondamental et excité de l'atome concerné), il est aisé de reconnaître les atomes responsables de l'émission. Le comptage du nombre de photons reçus par unité de temps et pour un élément donné, donne accès à la quantification [8].
L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée avec un analyseur SDD Bruker.

2.3.5 Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Les échantillons préalablement analysés par MEB sont ensuite observés en MET dont le pouvoir de résolution est nettement meilleur (inférieur à 1 nm).
La microscopie électronique à transmission (MET) a été inventé par Knoll et Ruska en 1931. Depuis, cette technique a considérablement évolué et est devenue indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique et des nanomatériaux proprement dits.
Le MET ou TEM en anglais est une technique puissante de microscopie permettant d'étudier la structure fine et la composition chimique d'échantillon solide à l'échelle atomique.
Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron beaucoup plus puissant que dans le cas du MEB, engendré par un canon à électrons et une lame mince du matériau à analyser. Le faisceau d'électrons transmis à travers la lame mince est orienté vers le détecteur, moyennant un ensemble de lentilles électromagnétiques, pour donner une image ou une image à l'infini correspondant au diagramme de diffraction (Figure 2.8). Ainsi, la

technique de MET permet de recueillir, en plus des informations sur la morphologie (taille et forme) [9].

L'analyse TEM est réalisée à l'aide de deux appareils, dans le chapitre 3 nous avons utilisé FEI F20 CRYO FEGTEM. Dans le chapitre 4 et 5 nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission (TEM, Hitachi H-7650) à une tension d'accélération de 80 kV avec des grossissements jusqu'à 200000 ×, les échantillons étudiés par TEM ont été mis en suspension dans de l'éthanol et déposés sur une grille de cuivre recouverte de carbone perforée de 400 mesh et séchés à température ambiante dans l'air.

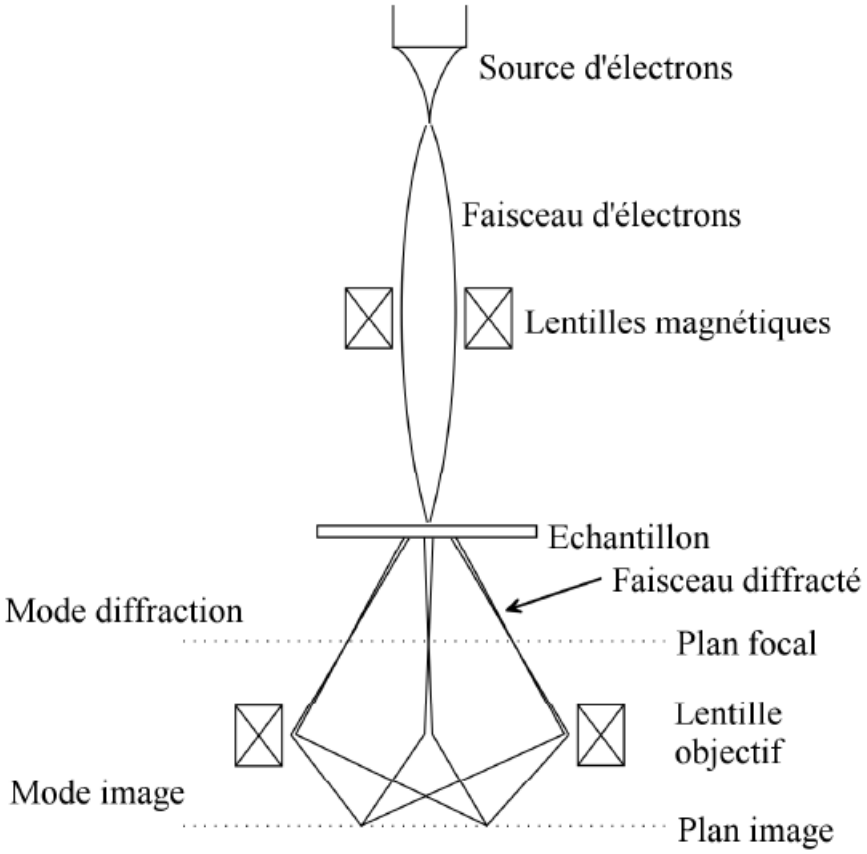


Figure 2. 8: Coupe schématique montrant la structure d'un MET avec la position du plan focal du mode diffraction et du plan image du mode image.

2.3.6 spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde

(l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 - 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [10].

La présence de groupes hydroxyle et d'autres contaminants inorganiques ou organiques dans l'échantillon de ZnO a été étudiée avec un appareil de marque Nicolet 5700 spectromètre Fourier dans la gamme de fréquences 4000–400 cm^{-1} avec un nombre de balayage de 80 et une résolution de 4 cm^{-1}.

2.3.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman fut découverte et développée en 1928 par le physicien Sir Chandrasekhara Venkata Raman, prix Nobel de physique en 1930, sur l'étude de la diffusion de la lumière.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive pouvant analyser rapidement une large gamme de matériaux de taille microscopique et de collecter un grand nombre de spectres de haute résolution en une seule mesure. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives relatives aux modes vibrationnels et rotationnels de la matière analysée afin d'observer et de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau solide, liquide ou gazeux.

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. L'échantillon-cible réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. La variation d'énergie observée pour le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule ou du matériau concernée. [11]

La spectroscopie Raman a été réalisé avec un spectromètre Jobin Yvon T64000 (λ = 514,5 nm; 2,41 eV) en mode de microscopie confocale dans l'air à température ambiante,cette analyse a été appliquée pour examiner les propriétés structurales des films de ZnO.

2.3.8 Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

La spectrophotométrie consiste en l'analyse détaillée de spectres optique de corps (solide, liquide ou gazeux) dans une gamme de longueurs d'onde allant des UV (200 à 400 nm) jusqu'au domaine du visible (400 à 800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent égalementle domaine du proche infrarouge (≤ 3300 nm). Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption,

le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager. Ces spectres peuvent être obtenus àpartir de différentes sources d'excitation : lampe, laser, courant électrique ou rayonnement synchrotron. Dans cette étude, les propriétés optiques mesurées sont la réflectivité totale (R) en vue de déduire l'énergie de gap optique des nanocatalyseurs à base de ZnO.

Les réflectivités sont mesurées à partir du spectrophotomètre muni d'une sphère intégrante prenant en compte la quantité de photons réfléchis de façondiffuse à la surface d'un matériau solide. Pour cela, un faisceau de photons traverse l'échantillon et/ou la référence avec une plage de longueur d'onde préalablement sélectionnée. Ensuite, un détecteur permet de mesurer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission.

Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du matériau par la méthode de Kubelka-Munk à partir de l'Équation 2.12.

$$\alpha_{abs}=\frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \text{Éq. 2.12}$$

Avec, α_{abs}le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et R la réflectivité du matériau (%). Dans les semi-conducteurs à gap direct tels que ceux étudiés (ZnO), le coefficient d'absorption α_{abs}s'exprime en fonction de l'énergie de gap optique (Eg) en utilisant la loi de Tauc décrite par Tauc en 1966 (Éq. 2.13).

$$(\alpha_{abs}.h\nu)^n= C_{Tauc}\ (h\nu-E_g) \qquad \text{Éq. 2.13}$$

Avec, hν l'énergie des photons incidents, C_{Tauc} la constante spécifique du matériau (sans unité), Eg l'énergie de gap optique (eV) et n l'exposant dépendant du type de transition (sans unité). Pour les transitions directes, n = 2. Cette valeur est utilisée dans cette étude pour l'oxyde de zinc. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha_{abs}h\nu)^n$en fonction de l'énergie, au point où l'absorption est nulle $(\alpha_{abs}h\nu)^n = 0$ permet de déterminer directement la valeur de l'énergie de gap optique [12].

Les spectres de réflectance diffuse ont été tracés à température ambiante avec deux spectrophotomètres : Jasco650 en utilisant $BaSO_4$ comme standard dans le chapitre 3 et l'ellipsomètre Jobin-Yvon Uvisel qui utilise une lampe à arc au xénon 125 W, un monochromateur IHR 320, Photomultiplicateurs UV-Vis et infrarouges permettant la mesure dans le plage de 0,59 à 4,96 dans les chapitres 4 et 5.

2.3.9 Spectroscopie photoélectronique à rayons X

La technique de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), également connue sous le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA), est un équipement largement utilisé pour étudier quantitativement la composition chimique des surfaces. Cette technique non-destructive permet d'obtenir l'identification de chaque élément et son état chimique en mesurant les énergies de liaison des électrons corrélés au différents atomes, ainsi que l'environnement chimique des atomes, c'est-à-dire la composition de l'état électronique des constituants dans la région de surface, la géométrie de liaison des molécules en surface. La mesure par XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie hν connue. La variation de l'énergie de liaison des photoélectrons en fonction de l'environnement chimique des atomes dont ils sont issus est à l'origine du principal intérêt de cette technique [13].Le principe de la mesure XPS consiste donc à irradier l'échantillon à l'aide d'un rayonnement X monochromatique, et à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons émis pour en déduire les énergies de liaison ou potentiels d'ionisation. Généralement, on distingue les potentiels d'ionisation de cœur (≈ 30 à 1000 eV) et de valence (≈ 0 à 30 eV) (Figure 2.9) [14].

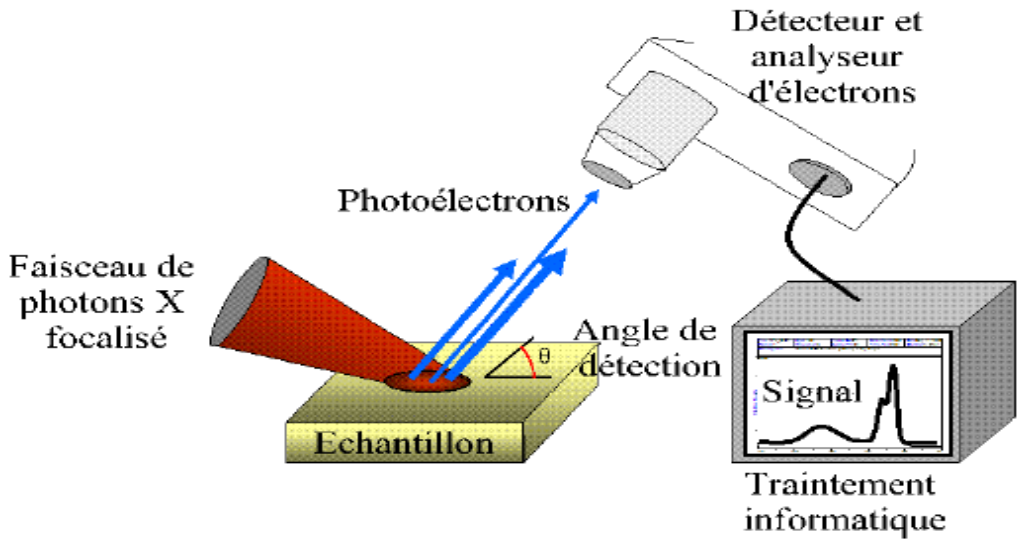


Figure 2. 9: Schéma de montage du dispositif XPS.

Les analyses X (XPS) ont été effectuées à l'aide du modèle EA 125 de marque Omicron avec une source DAR 400 X. Ce qui suit utilise l'anode MgKα (E = 1253,6 eV) et un analyseur hémisphérique fonctionnant à énergie constante de 20 eV pour l'acquisition de spectres de

solution plus élevés. Une mesure haute résolution a été réalisée pour les pics de Zn2p, O1s et C1s.

2.3.10 Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

La RPE a été découverte pour la première fois par Zavoisky en 1945. Elle s'est rapidement développée et appliquée dans de nombreux domaines de recherches . Cette méthode de spectroscopie haute résolution est essentielle pour étudierlocalement la structure moléculaire ou cristalline des matériaux, les réactions chimiques, maisencore des problèmes en physique, en chimie, en biologie et en médecine. La RPE diffère des autres méthodes de spectroscopie du fait qu'elle ne s'applique qu'à des matériaux paramagnétiques, c'est-à-dire aux électrons non appariés (spins électroniques $S \neq 0$):radicaux libres, ions paramagnétiques ou défauts paramagnétiques. Ces derniers généralement associés à des pièges électroniques sont importants pour la compréhension des effets de recombinaisons, des mécanismes de piégeages des porteurs et des mécanismes de conduction dans les semi-conducteurs et les isolants.

Dans les semi-conducteurs, la présence de défauts de structure et de porteurs créés par dopage entraine une perte de symétrie et introduit des niveaux d'énergies électroniques supplémentaires dans le matériau. Les niveaux d'énergie situés dans la bande interdite modifient considérablement les propriétés électriques du matériau. Selon la position de ces niveaux entre la bande de valence et la bande de conduction, ils peuvent être considéréscomme des pièges à électrons ou à trous.

Si le niveau d'énergie considéré comme un défaut est situé près d'une des deux bandes, le porteur faiblement lié agit comme un piège peu profond à électron près de la bande deconduction (35 ± 5 meV) et comme un piège peu profond à trou près de la bande de valence (35 ± 5 meV). En revanche, si le niveau d'énergie est loin des bandes, proche du niveau de Fermi ($E_g/2$), le porteur est fortement lié. Il se comporte comme un piège profond à électronou à trou.

2.3.10.1 Principe

La RPE est une méthode de spectroscopie particulière reposant sur le phénomène d'absorption. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure et l'interprétation des différences d'énergie entre les états atomiques ou moléculaires. Cette différence d'énergie ΔE (J) est mesurée à partir d'une relation entre ΔE et l'absorption du rayonnement électromagnétique (Équation 2.14). Selon la loi de Planck, le rayonnement électromagnétiqueest absorbé si :

$\Delta E = h\nu$ Éq. 2.14

Avec, h la constante de Planck ($6{,}6261.10^{-34}$J.s) et ν la fréquence de radiation (Hz).

L'absorption d'énergie (photon) provoque la transition d'un électron d'un état d'énergie le plus faible à un état d'énergie plus élevé. Les différences d'énergie étudiées en RPE diffèrent légèrement et sont principalement dues à l'interaction des électrons non appariés (électron libre) dans le matériau sous l'effet d'un champ magnétique produit par un aimant. Chaque électron libre est seulement doté d'un moment angulaire de spin ħ.S avec ħ = h/βπ et un spin isolé S = 1/β.

Dans le cas de l'électron non apparié, le moment magnétique μ de spin correspondant est exprimé par l'Équation 2.15.

$\mu = -g.\beta_{Bohr}.S$ Éq. 2.15

Avec, g le facteur de Landé de valeur 2,0023 pour un électron libre et β_{Bohr} le magnétron de Bohr de l'électron. Ce dernier est décrit par l'Équation 2.16.

$\beta_{Bohr} = \frac{eh}{2m_e c} = 9{,}2741.10^{-24}\ J.T^{-1}$ Éq. 2.16

Avec, e, m_e et c la charge élémentaire ($1{,}6021.10^{-19}$C), la masse au repos de l'électron ($9{,}1093.10^{-31}$ kg) et la célérité de la lumière dans le vide (2,9979.108 $m.s^{-1}$) respectivement.

Chaque sous-niveau correspond à une énergie spécifique, celui parallèle est un état d'énergie faible impliquant l'alignement du moment de l'électron μ avec H_0 et celui antiparallèle est un état d'énergie haute impliquant l'alignement de μ en opposition avec H_0.

L'écart entre les deux états d'énergie est directement proportionnel à l'intensité du champ magnétique, il est donné par l'Équation 2.17.

$\Delta E = g.\beta_{Bohr}.H_0$ Éq. 2.17

Si un second champ magnétique H1 et appliqué perpendiculairement au champ magnétique statique H_0, avec une amplitude beaucoup plus faible, des transitions entre les niveaux d'énergies voisines (± 1/β) sont induites et un effet de résonance paramagnétique électronique se produit. C'est-à-dire qu'un électron non apparié peut passer d'un état à l'autre par absorption ou par émission d'un photon d'énergie hν si $h\nu = g.\beta_{Bohr}.H_0$.

2.3.10.2 Facteur de décomposition spectroscopique ou facteur de Landé g

La position des raies de résonance est le premier renseignement extrait d'un spectre de RPE. Chaque position de raie définit la valeur de g à partir des conditions de résonance tel que $h\nu = g.\beta_{Bohr}.H_0$. Le facteur g dépend de la valeur du champ magnétique à laquelle il y a résonance

H_0, qui lui-même dépend de la fréquence ν des ondes magnétiques pour laquelle le signal RPE s'annule en mode dérivée d'absorption .

Ce facteur ne dépend pas des conditions expérimentales, mais il est propre à la structure électronique de chaque espèce paramagnétique, atome ou molécule. Les renseignements apportés par ce facteur sont l'apport du moment magnétique de spin et du moment magnétique orbital au moment magnétique total de l'électron. Dans le cas d'un électron libre, la valeur du facteur de Landé est de 2,0023. Dans d'autres cas, la valeur de ce paramètre g augmente ou diminue suivant la nature du défaut ou de l'élément de transition et du couplage ou de l'interaction spin-orbite.

L'analyse RPE a été réalisée sur un spectromètre Bruker EMX dans des tubes de quartz de 5 mm de diamètre à l'aide d'un spectromètre en bande X fonctionnant à 9,653 GHz dans une cavité résonnante ER 4105 DR [15].

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter et d'expliquer la méthodologie adopté pour la réalisation de certains analyses utilisé dans les sections expérimentales ainsi que les différentes techniques de caractérisation des catalyseurs, ce qui représente un appui solide pour comprendre les prochains chapitres expérimentaux.

La synthèse de ZnO, sa caractérisation structural, morphologique, optique et électrochimique ainsi que son application pour l'élimination du colorant RB19 est présenté dans le chapitre suivant.

Références

[1] I. Ould Brahim, Application d ’ un procédé AD-OX (Adsorption-Oxydation) pour le traitement des colorants alimentaires en milieu aqueux A mon papa Ali et à ma maman Lila A mes frères Karim , Rafik , Samir et ma sœur Rym A mes tantes et oncles A mes neveux et nièces A me, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2018.

[2] M. Ismail, Z. Wu, L. Zhang, J. Ma, Y. Jia, Y. Hu, Y. Wang, High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition, Chemosphere. 228 (2019) 212–218. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.121.

[3] H. Zeghioud, N. Khellaf, A. Amrane, H. Djelal, M. Bouhelassa, A.A. Assadi, S. Rtimi, Combining photocatalytic process and biological treatment for Reactive Green 12 degradation: optimization, mineralization, and phytotoxicity with seed germination, Environ. Sci. Pollut. Res. (2020) 1–10. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1.

[4] P. Basnet, D. Samanta, T.I. Chanu, S. Chatterjee, Visible light facilitated degradation of alternate dye solutions by highly reusable Mn-ZnO nano-photocatalyst, J. Alloys Compd. 867 (2021) 158870. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158870.

[5] M. Youcef, Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices à large bande interdite pour l’étude de leurs propriétés photophysique, photochimique et antibactérienne., Université BADJI Mokhtar - Annaba, 2018.

[6] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d’origine marocaine par TiO2 en vue de l’élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Université CADI AYYAD, Faculté des sciences et Techniques - Marrakech, 2012.

[7] I. Jihane, L’électronique organique et le pepier, L’université du Québec et Trois-rivières eT L’Université de Limoges, 2016.

[8] K. Lepinay, Développement et applications de la tomographie chimique par spectroscopie EDX, L’institut national des sciences appliquées de Lyon, 2013.

[9] T. Martinez, Revêtemets photocatalytiques pour les matériaux de construction: formulation, évaluation de l’efficacité et écotoxicité, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.

[10] T. Kodom, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Université de Poitiers - Ecole Doctorale : Sciences pour l’Environnement Gay Lussac., 2006.

[11] A. Atyaoui, Elaboration de TiO2 sous forme de couche mince et nantubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, Université Pierre et Marie Curie & Université Tunis El Manar, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00864900/document.

[12] O. LAKBITA, Photocatalyseurs à base de Ag2CO3 et TiO2 déposés par voie humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) sur des supports argileux d’origine

naturelle, Université de Toulouse - Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2016.

[13] L. Fauquier, Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées, 'École Doctorale d'Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS) Nouvelles, 2017. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01756968.

[14] B. Lucille, Etude du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), L'Université de Pau et des Pays de L'adour _ Ecole doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications, 2012.

[15] A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Université de Perpignan via Domitia, 2017.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de ZnO pour la photodégradation du colorant RB19 sous rayonnement solaire

Introduction

Selon la latitude et la longitude de la localité, l'énergie solaire reçue sur une unité de surface exposée au soleil, est comprise entre 1,8 et 2,6 $kW.m^{-2}$, [1]. Cette source d'énergie propre et gratuite, dépasse de loin l'énergie dont le monde a besoin et peut être efficacement converti en formes utiles (thermique, photovoltaïque, photochimique et photoélectrochimique) [2,3]. En effet, l'exploitation du flux solaire reste une alternative attractive en raison de l'épuisement des énergies fossiles, sources d'émission de CO2, un gaz à effet de serre, responsable de l'alerte mondiale. À cet égard, l'utilisation de l'énergie solaire dans les procédés photocatalytiques a suscité un intérêt croissant dans la protection de l'environnement en éliminant les polluants récalcitrants [4]. Les procédés photocatalytiques utilisent des semi-conducteurs actifs sous rayonnement UV-Vis afin d'assurer la conversion d'énergie : lumière-chimie [5]. Par conséquent, la synthèse des nano- semi-conducteurs est recommandée d'autant plus que les méthodes chimiques utilisées permettent un contrôle de la morphologie qui fournit une petite taille de cristallites avec un grand rapport surface / volume [6,7].

Parmi les semi-conducteurs, le ZnO reste très utilisé [8] en raison de sa structure électronique, ses différentes morphologies, sa synthèse facile et sa stabilité chimique sur une plage de pH acceptable[9,10]. De telles propriétés le rendent utile dans des applications telles que les électrodes transparentes [11], les économies d'énergie / protection UV, les diodes électroluminescentes [12] et la photocatalyse [13]. De plus, il possède une luminescence à température ambiante et un large gap avec une grande transparence. La dernière propriété est nécessaire à la génération de radicaux réactifs, responsables de l'oxydation des polluants organiques [14]. En effet, sa bande interdite permet de convertir la partie UVA du rayonnement solaire en énergie utile avec laquelle les électrons et les trous oxydent et réduisent respectivement l'oxygène et l'eau en radicaux O_2^{2-} et $OH^{\bullet}$, responsables de l'attaque des molécules organiques [15,16].

Dans le présent travail, la synthèse du ZnO à partir de deux précurseurs (nitrate et acétate) a été réalisée. Nous présentons les résultats de la caractérisation photo électrochimique (PEC) qui permet d'établir le schéma de la bande d'énergie, un préambule pour le mécanisme photocatalytique à la jonction ZnO / solution. Comme application, ZnO synthétisé a été utilisé pour l'oxydation du colorant Blue Réactif 19 (RB19).

3.1 Synthèse de ZnO

Il a été rapporté que la morphologie des oxydes dépend à la fois du précurseur et de la température [17,18]. Les poudres de ZnO ultrafines ont été obtenus par voie chimique à partir de Zn $(NO3)_2$,6 H_2O (Merck 99%) et Zn $(C_2O_4)_2$ (Merck 99%). Les réactifs ont été séparément dissous dans l'eau et chauffés modérément à 70°C jusqu'à évaporation. Les poudres ont été ensuite broyées dans un mortier d'agate puis calcinés à 350 °C (ZnO-Nit) et 420 °C (ZnO-Ac).Le choix de la température 350°C est basé sur l'analyse thermique ATG (Figure 3.2) pour l'élimination des nitrates. Cependant, le choix de la température 420°C est basé sur des travaux antérieurs pour l'élimination de l'acétate [19]. Enfin, les poudres ont été lavées à l'eau, séchées dans un four à air et stockées dans un dessiccateur. La méthode de synthèse n'est pas coûteuse, consomme moins d'énergie et de temps et produit de petites tailles de cristallites avec des surfaces actives améliorées, une propriété souhaitée en photocatalyse.

3.2 Caractérisation électrochimique

3.2.1 Préparation de la pastille

La caractérisation des propriétés de transport électrochimique nécessitent l'emploi des pastilles compactes de hautes propriétés mécaniques. Pour cela la poudre de ZnO a été comprimé sous une pression de 5 tonnes.cm^{-2} (épaisseur ~ 0,5 mm) à l'aide d'une presse mécanique (pastilleuse), et chauffée à 600 °C. La pastille possède une compacité de l'ordre de 80% montrant ainsi une bonne tenue mécanique.

3.2.2 Préparation de l'électrode de travail

La partie électrochimique nécessite l'emploi d'une électrode de travail. Pour élaborer cette dernière, la laque d'argent est étalée à la surface intérieur de la pastille pour minimiser la résistance de contacte, ensuite on réalise le contact électrique sur la pastille à l'aide d'un fil en cuivre soudé sur la surface de la pastille par l'étain, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de tel sorte que seule la pastille soit en contact avec l'électrolyte. Le mode de transport d'électron est schématisé sur la figure (3.1).

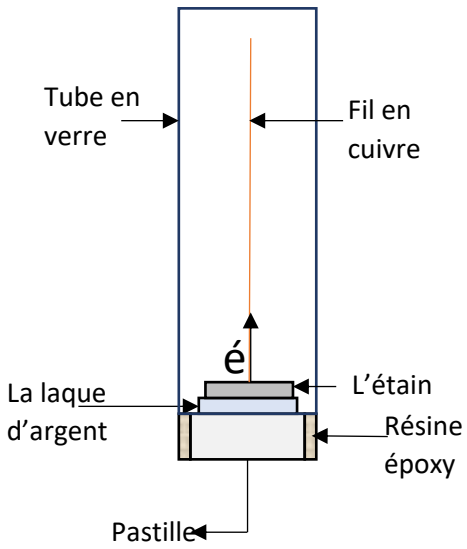


Figure 3. 1: Mode de transport d'électron à travers l'électrode ET

3.2.3 Description de la cellule photo-électrochimique

La photo-électrochimie a été réalisée dans un système standard constitué d'une électrode en Pt idéalement polarisable, une électrode de référence au calomel (SCE) et l'électrode de travail (ET) constituée de notre semi-conducteur, toutes immergées dans une cellule électrochimique en Pyrex. Le potentiel a été piloté avec un potentiostat PGZ301 (radiometer)et les profils courant-potentiel J (E) ont été tracés dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M, pH ~ 7); la caractérisation a été faite à température ambiante à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1}. La capacité interfaciale a été mesurée à une fréquence de 10 kHz, après stabilisation du potentiel de circuit ouvert.

3.3 Expérience Photocatalytique

La photocatalyse a été réalisée durant des journées ensoleillées (avril). Les réacteurs Pyrex non-couverts contenant les solutions RB19 (10 et 20 mg.L^{-1}) ont été directement exposés à la lumière solaire où l'intensité du flux était en moyenne de 830 mW cm^{-2} dont ~ 5% représente la partie UV. A la fin des expériences, la température atteint 28 ° C et la perte d'eau par vaporisation est négligeable (<2%). Les spectres d'absorption UV-vis de RB19 ont été tracés avec un spectrophotomètre (2120 UV Optizen III, South Korea).

3.3.1 Expérience de réutilisation du catalyseur

La suspension composée de la solution de RB19 (10 mg.L^{-1}) et la poudre de ZnO (0,25 g.L^{-}), est exposée au rayonnement solaire pendant 3 h, puis centrifugée. Le ZnO récupéré est

redispersé dans l'eau distillée pendant 2h sous lumière solaire pour éliminer toutes les impuretés qui ont pu se fixer à la surface de ZnO. La suspension est ensuite centrifugée et la poudre de ZnO récupérée est séchée à 105 ◦C pour être réutilisée. Cette procédure expérimentale a été répétée pour 6 cycles afin d'examiner l'efficacité de réutilisation des ZnO synthétisés.

3.4 Techniques de caractérisation des catalyseurs

3.4.1 La détermination de la température de décomposition des nitrates

Afin de suivre les étapes de synthèse des oxydes et de sélectionner la température optimale d'élaboration de ZnO, nous avons effectué les analyses thermiques gravimétriques (ATG) sous air.

L'analyse ATG du nitrate de zinc présenté dans la figure (3.2) montre un processus en trois étapes, la première perte ~ 6% se produisant à ~ 90 ◦C est due au départ partiel de l'eau physorbée tandis que la seconde jusqu'à ~ 140 ◦C présente une perte de ~ 10% du poids total, attribuée à la perte de l'eau. Le plateau bien défini au-dessus de 300 ° C est associé à la formation de ZnO.

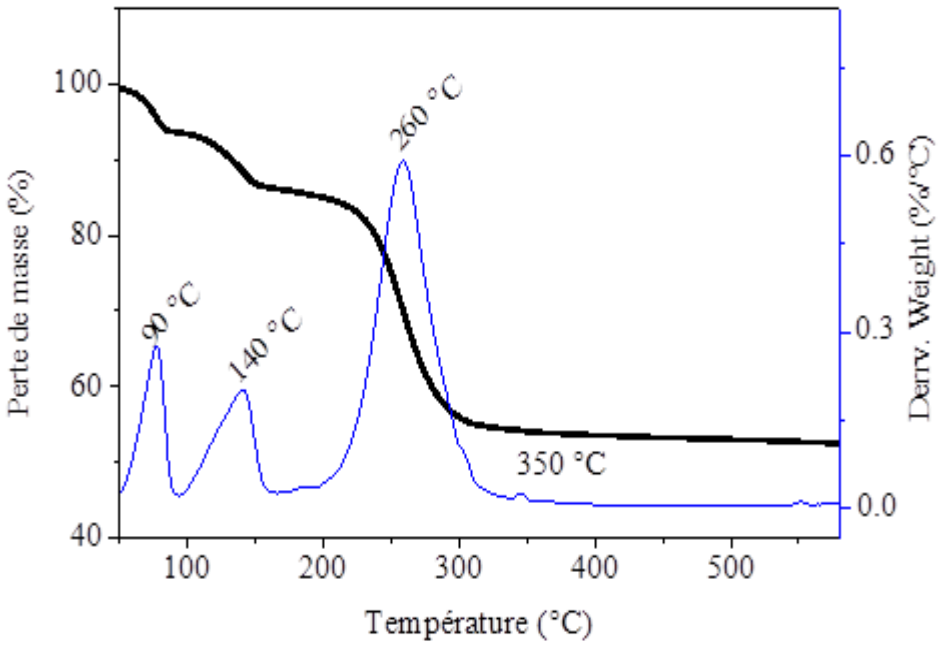


Figure 3. 2: Analyse thermique gravimétrique de ZnO-Nit.

La température de décomposition de l'acétate était trouvé à ~ 420 ° C (tableau 3.1).

3.4.2 Caractérisation structurale

Diffraction des rayons-X DRX

Les profils DRX de ZnO préparés à partir des deux précurseurs, exposés dans la figure (3.3) indiquent des phases uniques bien cristallisées.

Tous les pics sont indexés dans une cellule unitaire hexagonale en accord avec la carte JCPDS N◦ 04-008-6994[20]. D'un point de vue structurel, il n'y a pas de différence significative entre les deux préparations. La structure hexagonal wurtzite a un groupe ponctuel de 6 mm (notation Hermann-Mauguin; SG P63mc) ou C6v (notation Schoenflies). Il est stable à pression standard et se transforme en sel cubicrock (blende) à haute pression (> 10 GPa).La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau **a** et **c**. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-}et du cation Zn^{2+}[21]. Les paramètres de maille ont été calculées avec précision à partir des pics DRX à des angles de 2θ en utilisant les équations (2.2-2.5) décrites précédemment dans le chapitre 2 [22]:

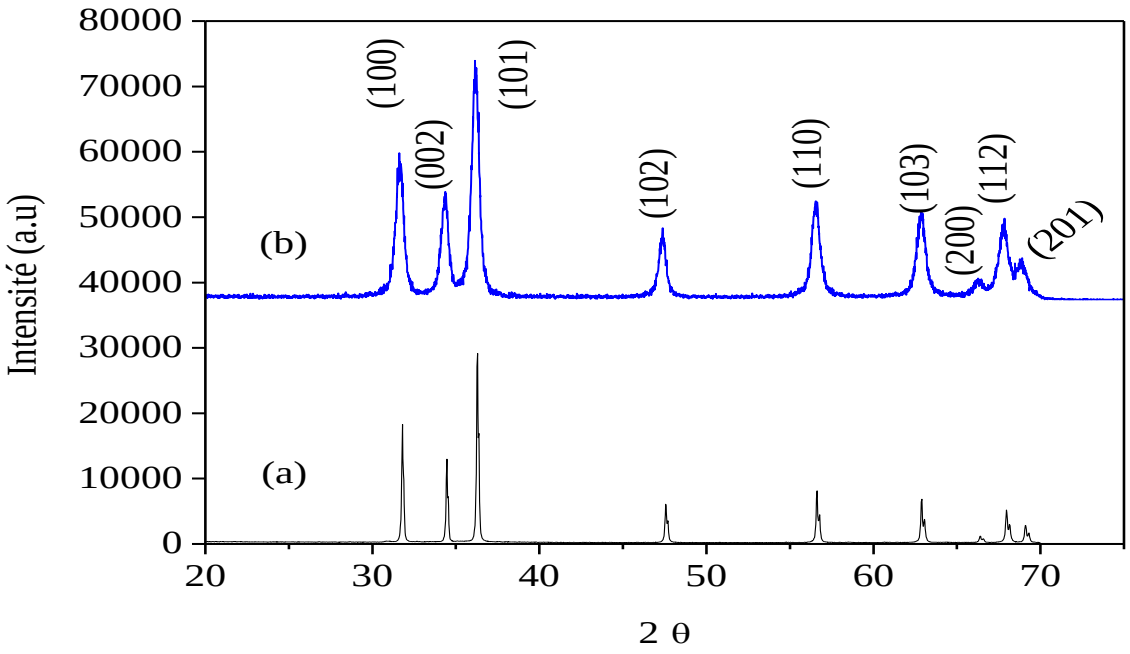


Figure 3. 3: Diffractogrammes des rayons-X de ZnO calciné pendant 3h (a) : ZnO-Ac à 420 °C (b) : ZnO-Nit à 350 °C.

Pour les différentes poudres étudiées, nous avons déterminé la taille des grains à l'aide de la largeur à mi-hauteur tirée des spectres de la DRX et par utilisation de la formule de debye – Scherrer (Éq. 2.6) [23].

Les résultats sont résumés dans le tableau (3.1) avec quelques propriétés physiques. En supposant des cristallites sphériques et non poreuses, la surface spécifique est calculée à partir de l' Équation (3.2) :

$$S=\frac{6}{\rho_{exp}*D} \qquad \text{Éq. 3.2}$$

ρ_{exp} est la densité expérimentale (= 5,6 g.cm^{-3}), déterminé par picnométrie. D : taille des cristallites.

Tableau 3. 1: Propriétés physico-chimique de ZnO.

	Température de décompostion (°C)	Paramètres de maille (nm)	Taille des cristallites (nm)	E_g(eV)	surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
ZnO-Ni	350	a=0.3231 c=0.5194	29	3.16	36.8
ZnO-Ac	420	a=0.3269 c=0.5203	18	3.23	59

3.4.3 Caractérisation fonctionnelle.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre FTIR du ZnO montré sur la figure 3 présente des pics d'absorption bien définis à 516 et 427 cm^{-1}, en raison de la vibration d'étirement du Zn – O [24].

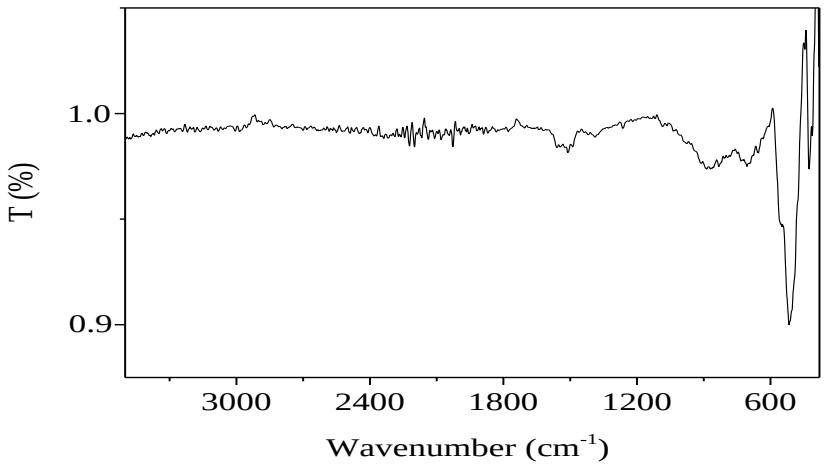


Figure 3. 4: Spectre de FTIR ZnO-Ac préparé par calcination en une étape.

Cependant, le pic à ~ 870 cm^{-1} dû aux vibrations de flexion du Zn – O est absent dans notre cas. La bande centrée à 1490 cm^{-1} est attribuée à vibration d'étirement de la bande C – O, due au CO_2 adsorbé lorsque l'échantillon a été manipulé dans l'air (Figure 3.4).

3.4.4 Caractérisation morphologique

Comme déjà mentionné, la morphologie de la poudre de ZnO dépend de la méthode de préparation [17].

La figure (3.5.a) affiche les images TEM avec une morphologie avec une taille de particule moyenne dans la gamme (29–73 nm). La figure (3.5.b) expose les images MEB de ZnO-Ac, qui montre l'agrégation de particules nano-sphériques dont la taille se situe entre 25 et 50 nm, en accord avec l'analyse TEM.

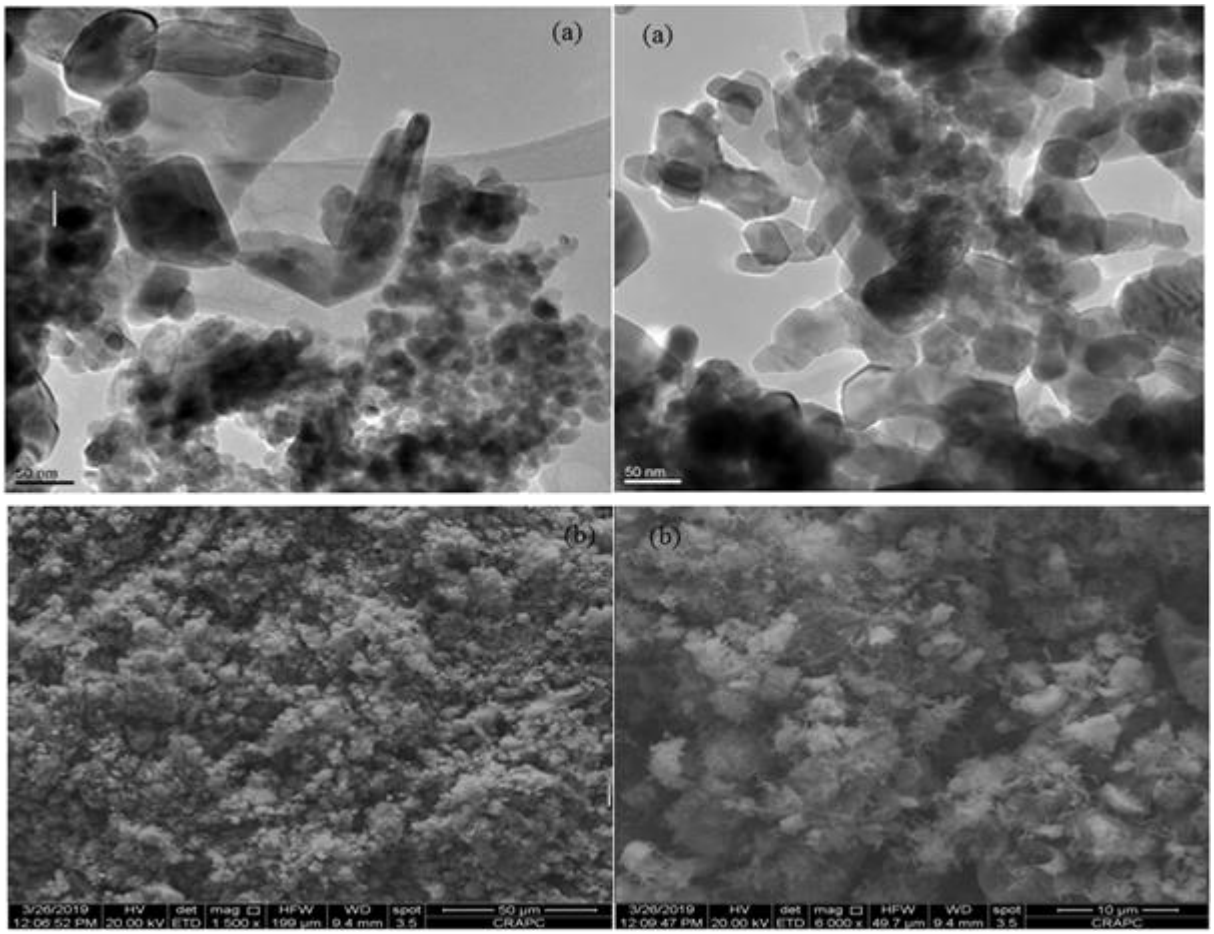


Figure 3. 5: Analyse morphologique de ZnO-Ac (a) :TEM, (b) : SEM.

3.4.5 Caractérisation optique

3.4.5.1 Mesure du Gap optique

L'énergie de la bande interdite (Eg) est déterminée en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'axe hν (Figure 3.6) en utilisant l'équation (2.8) décrite précédemmant dans le chapitre 2.

$(\alpha_{abs}.h\nu)^n = C_{Tauc}\ (h\nu - E_g)$ Éq. 2.8

α (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption optique, n = 2, hν est l'énergie photonique en eV.

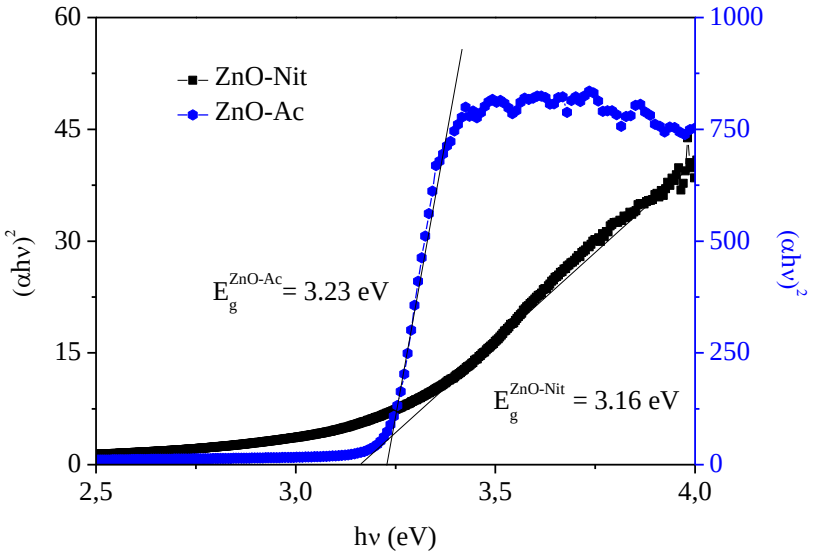


Figure 3. 6: Transition optique direct de ZnO-Ac et ZnO-Nit préparé par calcination en une étape.

La valeur Eg dépend du précurseur et donc de la taille des cristallites. Les valeurs de bande interdite obtenues à partir des tracés sont répertoriées dans le tableau 3.1. Les dimensions des cristallites sont également répertoriés de sorte que l'effet des dimensions des cristallites les bandes interdites sont facilement visibles. Les énergies de bande interdite pour ZnO-Nit et ZnO-Ac sont respectivement de 3,16 et 3,23 eV.

3.4.6 Caractérisation photo-électrochimiques de ZnO

La photo-électrochimie élucide les propriétés semi-conductrices et le transfert d'électrons interfacial. Pour cela, le diagramme énergétique fournit des informations sur les réactions induites par la lumière qui dépendent du potentiel des bandes de valence et de conduction (VB et CB) et les niveaux d'oxydoréduction en solution.

3.4.6.1 Détermination du potentiel de la bande plate (Vbp)

Les mesures de capacitance pour l'électrode de ZnO ont été effectuées dans une cellule photoélectrochimique. Cette méthode consiste à mesurer la capacité totale de l'interface semi-conducteur/solution en fonction du potentiel à une fréquence fixe. La relation de MottSchottky est utilisée dans ce cas :

$$C_{sc}^{-2} = \pm(2/e\varepsilon\varepsilon_o N_{D/A}) \{E - E_{fb}\} \qquad \text{Éq. 3.3}$$

Le potentiel de VB et CB est déterminé de manière fiable à partir de la mesure de capacité. Le tracé de C_{SC}^{-2} en fonction du potentiel permet de déduire le potentiel de la bande plate par extrapolation de la partie linéaire. Dans notre cas, la fréquence a été fixée à 10 kHz ;

Où les signes ± sont respectivement de type n ou p. La pente positive indique un comportement de type n où les électrons sont les porteurs dominants (Figure 3.7).

où ε_o et ε sont les constantes diélectriques du vide et du ZnO (= 1,4 × 10^4), C_{sc} est la capacité e la charge électronique, et N_D la densité électronique en ($F^{-2}.cm^4$).

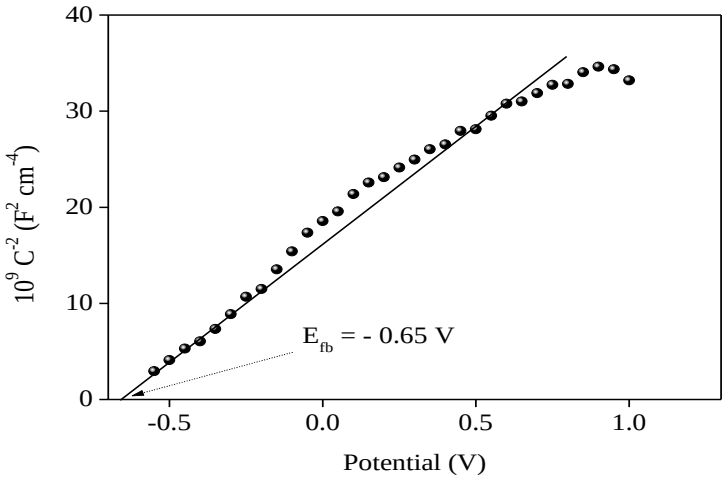


Figure 3. 7: Courbe de Mott-Schottky caractéristique de l'électrode ZnO en présence de Na_2SO_4 (0.1M).

Le potentiel E_{fb} (= -0,65 V), équivalent au potentiel intégré à l'état solide, est extrait de l'extrapolation du tracé linéaire avec (C_{SC}^{-2} =0). La densité électronique (N_D = 4,14 × $10^{17}$$cm^{-3}$) est tiré de la relation (5), la constante diélectrique (ε) du ZnO a été tirée de la référence [6].

Les électrons et les trous se déplacent à des directions opposées pour contribuer aux réactions redox. L'énergie de CB est donnée par l'équation 3.4:

$$E_{CB} = 4.75 + e \times E_{fb} + 0.056\ (pH - IP) + E_a \qquad \text{Éq. 3.4}$$

Le point isoélectrique de ZnO (IP = 5,6), est le pH où les concentrations de OH^- et H_3O^+ sont égales et la surface est de charge est nulle.

Le point isoélectrique (IP) a été déterminé en mesurant le pH d'équilibre d'une solution contenant un excès de poudre de ZnO.

L'énergie d'activation (Ea = 0,04 eV) a été calculée à partir de la variation thermique de la conductivité électrique [39]. Les valeurs de CB (E_{CB} = 4.06 eV/-0.69 V) dérive principalement de Zn^{2+}: *4s* tandis que VB (E_{CB}^- Par exemple; 7.29 eV/+2.54 V) est formé à partir de l'orbitale O^{2-}: *2p* et l'écart correspond au transfert de charge O^{2-}: *2p* $\rightarrow$ Zn^{2+}: *4s*. Par conséquent, les électrons excités par la lumière UV (λ <380 nm) réduisent l'oxygène en $O_2^{\bullet-}$ et c'est pour cette propriété que le ZnO a été choisi pour la dégradation du colorant.

3.4.7 Mécanisme de la photocatalyse proposé

L'exploitation de l'énergie solaire pour la protection de l'environnement est largement développée dans la littérature [1,2], et reste une stratégie propre pour de nombreuses utilisations dans le futur en raison de sa disponibilité et sa gratuité. Compte tenu de la situation énergétique mondiale, le ZnO devrait viser à satisfaire les exigences environnementales pour le traitement de l'eau[18]. Le ZnO est activé par la lumière solaire UV représentant 50 W du rayonnement solaire (~ 4%).

Le RB19 a été choisi pour la réalisation des tests photocatalytiques avec ZnO en raison de sa non-biodégradabilité et sa nature dangereuse. Il peut endommager la vie aquatique et végétative si l'eau contaminée est utilisée pour l'irrigation. De plus, sa structure est stable et son élimination est difficile par des méthodes conventionnelles.

Le potentiel du couple $O_2/O_2^{\bullet-}$(-0.4 V) est moins cathodique que ZnO-CB (-0.69 V) et l'oxygène dissous est réduit en $O_2^{\bullet-}$(Réaction (8)). En même temps, les trous oxydent l'eau en radical $OH^{\bullet}$(réaction (9)), car le niveau $OH^{\bullet}/H_2O$ (~ 2 V) est moins anodique que ZnO-CB augmentant ainsi la durée de vie des porteurs de charge. La diminution de l'absorbance de la

solution est due à l'oxydation induite par la lumière. Les réactions interfaciales possibles sont résumées comme suit:

$ZnO + h\nu \rightarrow h^{+}_{VB} + e^{-}_{CB}$ Éq. 3.5

$O_2 + e^{-} \rightarrow O_2^{\bullet -}$ Éq. 3.6

$h^{+}_{VB} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^{+}$ Éq. 3.7

$H_2O^{\bullet} + H^{+} \rightarrow H_2O_2$ Éq. 3.8

$O_2 + 2\,H^{+} + e^{-}_{CB} \rightarrow H_2O_2$ Éq. 3.9

$O_2^{\bullet -} + RB19 \rightarrow CO_2 + H_2O$ Éq. 3.10

Ainsi nous pouvons établir le diagramme énergétique suivant (Figure.3.8) :

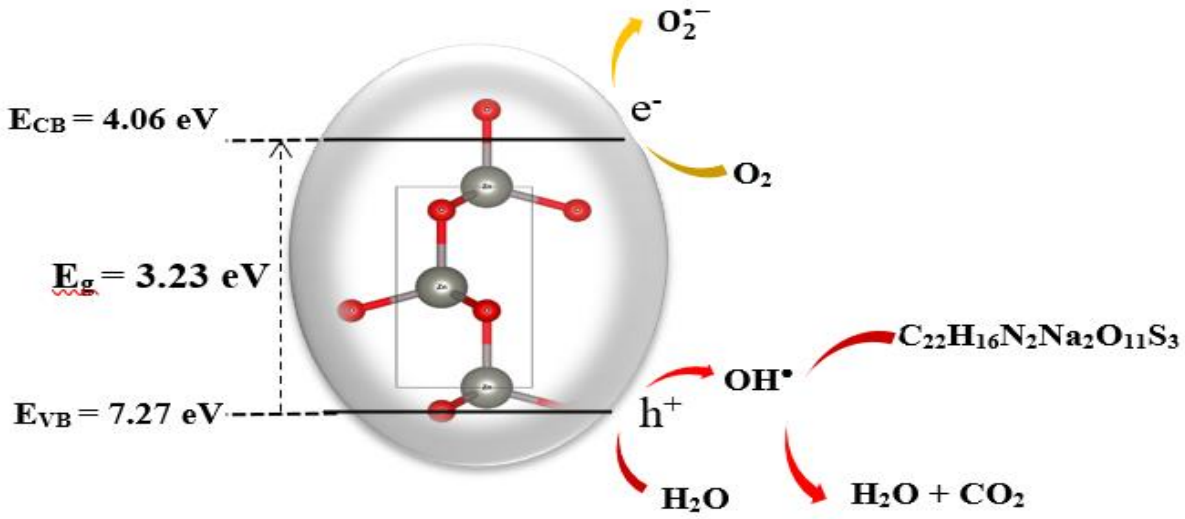


Figure 3. 8: Diagramme énergétique de ZnO

La taille de cristallite de ZnO-Ac préparée à partir de l'acétate (D = 18 nm), donnant lieu à une surface active augmentée (Sac = 59 $m^2\ g^{-1}$) peut recevoir plus de photons avec une performance photocatalytique plus élevée.

Le tableau (3.2) présente la comparaison des propriétés photoélectriques de notre échantillon avec celles déjà publiées.

Tableau 3. 2: Comparaison de la localisation des bandes et du gap optique avec la littérature

Bande de conduction (V)	Bande de valence (V)	Gap	Ref.
2.81	-0.36	3.18	[25]
2.78	-0.50	3.28	[26]
2.77	-0.44	3.21	[27]
2.81	-0.42	3.23	Ce travail

3.5 Dégradation du colorant textile RB19 par photocatalyse

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation du colorant textile RB19 par photocatalyse en utilisant le ZnO synthétisé comme catalyseur. L'influence de la dose du catalyseur la concentration du colorant et la présence d'inhibiteurs sur la cinétique de dégradation est examinée.

3.5.1 Effet de la dose de catalyseur

Contrairement à ce qui est attendu, les performances de l'oxydation RB19 ne changent pas significativement avec la dose de ZnO-Ac dans la gamme (0,25–1 g.L^{-1}).

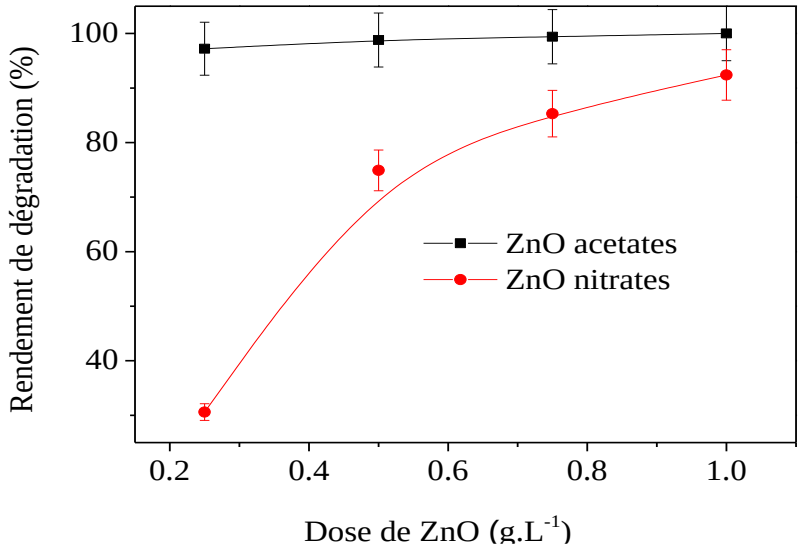


Figure 3. 9: Effet de la dose de Zn-Ac et ZnO-Nit sur la photodégradation de RB19.

(pH =6.86, C_0=10 mg.L^{-1})

De plus, il a été observé que le temps d'équilibre augmente avec la diminution de la dose de ZnO-Ac de 30 à 120 min respectivement pour 1 g.L^{-1} à 0,25 g.L^{-1}. Cependant, la cinétique d'élimination de RB19 avec 1 g.L^{-1} de ZnO est plus rapide. En revanche, l'activité augmente avec l'augmentation de la masse de ZnO-Nit (Figure 3.9). En raison de sa plus petite taille de cristallites, c'est-à-dire plus de surface active, ZnO-Ac a permis une meilleure dégradation de

RB19 sous la lumière solaire. Par conséquent, nous avons poursuivi nos expériences avec ZnO-Ac à une dose de 0,25 $g.L^{-1}$.

Leichtweis *et al.*(2020) [28] ont examiné l'effet du composite N20Z sur l'élimination du colorant Rouge Réactif 97 (RR97) et ont montré que la dégradation augmente de 58 à 100% dans la gamme (0,5 à 1,0 $g.L^{-1}$) en 1 h. Ces résultats ont été expliqués par la formation de sites plus actifs qui accélèrent la génération des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ et améliorent l'efficacité de l'élimination du RR97. Cependant, lorsque la dose de catalyseur atteint 2,0 $g.L^{-1}$, l'efficacité diminue jusqu'à 83%.

De même, Raza *et al.*(2020) [29] ont étudié l'effet de la quantité de composites ZnO – ZnTe sur la dégradation du bleu de méthylène. Pour une augmentation de la dose du photocatalyseur de 5 à 30 mg, l'activité de dégradation est passée de 55 à 91% avec une photoactivité intence. Au-delà de 30 mg , le taux d'élimination reste presque constant.

3.5.2 Effet de la concentration initiale des colorants (C_0)

Les concentrations de colorants dans les eaux usées textiles peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à 300 $mg.L^{-1}$[30] à proximité de la sortie des usines. Par conséquent, il est important d'étudier l'effet de la concentration de RB19 sur le rendement d'oxydation. Nous avons observé que les performances photocatalytiques diminuent avec l'augmentation de la concentration C_0 (Figure 3.10).

Pour les concentrations 10 et 20 $mg.L^{-1}$, la décoloration complète est atteinte en 120 et 300 min respectivement (Figure 3.10).

L'amélioration de la dégradation aux faibles concentrations est attribuée à la production importante de radicaux à la surface du ZnO et à leurs interactions avec les molécules RB19. En revanche, l'activité diminue à des concentrations élevées de colorant car la pénétration de la lumière est affaiblie, diminuant ainsi considérablement la photoactivité. En effet, RB19 forme un écran optique induisant l'opacité du milieu où les photons incidents n'atteignent pas la surface ZnO [31]; des doses plus élevées de ZnO-Ac expliquent également cette régression. Ces résultats sont étayés par des études antérieures qui ont montré que la concentration du colorant a une influence substantielle sur la photo-dégradation.

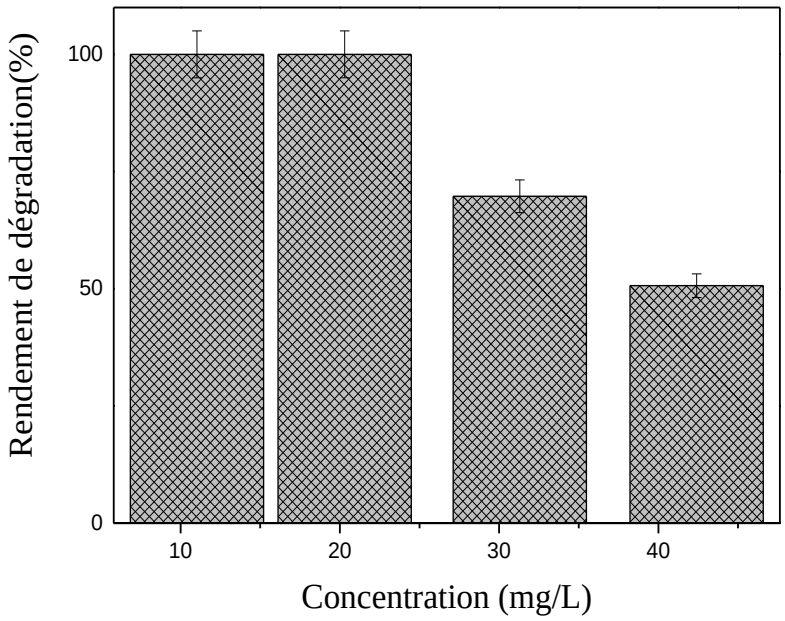


Figure 3. 10: Effet de la concentration initiale de RB19 sur le rendement de dégradation, (pH =6.89, m_{ZnO}= 0.25 $g.L^{-1}$)

Son effet sur l'élimination du Bleu Réactif 203 dans la gamme (5–40 $mg.L^{-1}$) en utilisant trois catalyseurs (MWCNT fonctionnalisés, ZnO (NPs), ZnO (NPs) / MWCNT) sous irradiation UV a été étudié par Rouzafzay *et al.*(2020) [32]. Une diminution de la photoactivité pour tous les catalyseurs préparés avec l'augmentation de la concentration C_0 a été notée. En conséquence, moins de radicaux hydroxyles ont été produits. L'impact de la concentration Co (50, 100 et 150 mg / L) sur la dégradation du Violet dispersé 26 en utilisant ZnO comme semi-conducteur, a été testé par Jamil *et al.*(2020) [33] sous rayonnement UV. L'efficacité de la dégradation diminue avec l'augmentation du Co car la solution devient plus intense en couleur, ce qui rend le processus de dégradation Plus difficile. Dans notre cas, le pourcentage d'oxydation du RB19 approche les 100% pour 10 et 20 ppm. Le ZnO synthétisé a révélé un rendement maximal de dégradation par rapport à de nombreux travaux rapportés dans la littérature. Le tableau (3.3) résume quelques travaux de dégradation photocatalytique en présence de ZnO.

Tableau 3. 3: Rendement maximal de dégradation des molécules organiques en présence du ZnO, obtenu par différentes études rapportées dans la littérature.

Synthèse	Polluant	Concentration ($mg.L^{-1}$)	Rendement de Dégradation (%)	Source d'irradiation	Ref.
Anodisation électrochimique	Phenol	5	57	Lamp UV (254 nm, 5 W)	[34]
Commercial	RhB	10	70	Lumière UV (lampe 6 W Hg)	[35]
Co-precipitation chimique	Methylene Blue	3.33	80	(Ultra-Vitaulux, 300 W, Osram)	[36]
-	Methylene Blue	/	77	Lumière visible lampe (160W)	[37]
calcination en une étape	Bleu Réactif 19	10	100	Lumière solaire	Ce travail

3.5.3 Etude des inhibiteurs de la photocatalyse

Pour élucider le mécanisme de la photo-dégradation du RB19 à la surface de ZnO, divers capteurs ont été utilisés sous irradiation solaire. A cet effet, EDTA, Isopropanol Benzoquinone et $Cr_2O_7K_2$ ont été utilisés comme piégeurs respectivement pour le trou (h^+), $OH^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$et é [38].

La figure (3.12) montre clairement que la benzoquinone inhibe fortement la réaction photocatalytique; après 3 h d'irradiation, le taux de décoloration a chuté à 15,97%. Ces résultats confirment que les radicaux $O_2^{\bullet-}$ sont les principales espèces réactives responsables de la dégradation du RB19. Sur la base des résultats obtenus, les espèces réactives contribuant à la dégradation de RB19 suivent la séquence: $O_2^{\bullet-}$> h^+> e^->$OH^\bullet$.Afin de confirmer la photo oxydation du RB19, le test d'oxydation a été réalisé sous lumière solaire pendant 240 min pour la solution de 10 $mg.L^{-1}$ et 300 min pour la solution de 20 $mg.L^{-1}$. La DCO est mesurée avant et après le test d'oxydation. Des mesures répétées ont montré des résultats très similaires, avec une reproductibilité à ± 3%. Le tableau (3.4) résume les résultats de l'élimination de la DCO. Le traitement photocatalytique proposé s'avère très efficace en se basant sur les résultats de DCO où l'élimination était élevé.

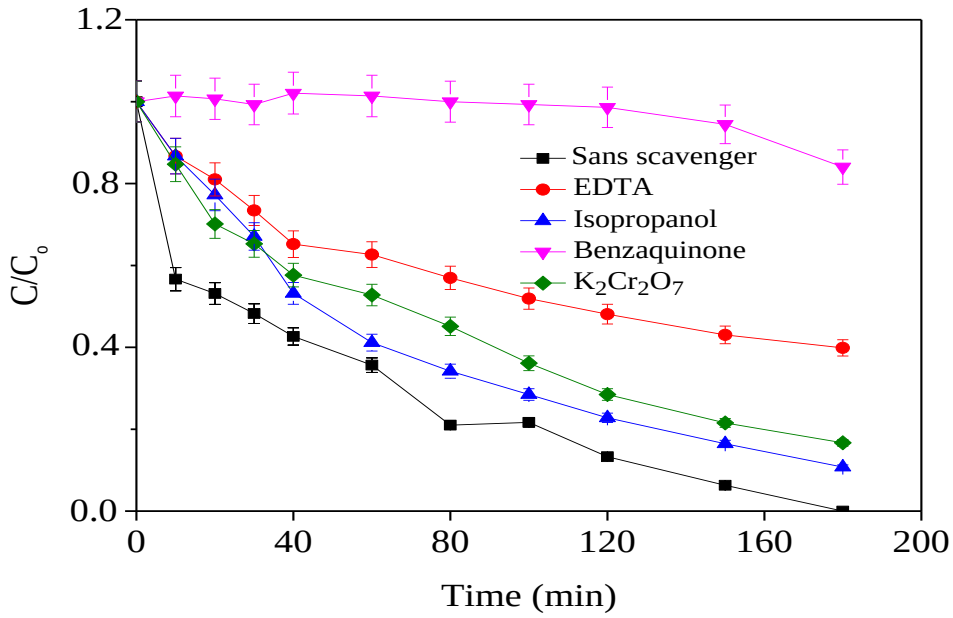


Figure 3. 11: L'effet des inhibiteurs sur la photodégradation de RB19 (pH =6.76, m_{ZnO}= 0.25 $g.L^{-1}$)

Tableau 3. 4: Résultats de l'élimination de la DCO

Concentration de RB19 ($mg.L^{-1}$)	Temps dedégradation (min)	DCO $_{initial}$ (mg O_2 L^{-1})	DCO $_{final}$ (mg O_2 L^{-1})	Elimination de DCO (%)
10	120	13	3	77
20	300	27	7	74

3.5.4 Etude de régénération du catalyseur

La photodégradation de RB19 par ZnO n'a révélé aucun changement notable en 6 cycles (Figure 3.13), signifiant la stabilité du photocatalyseur.

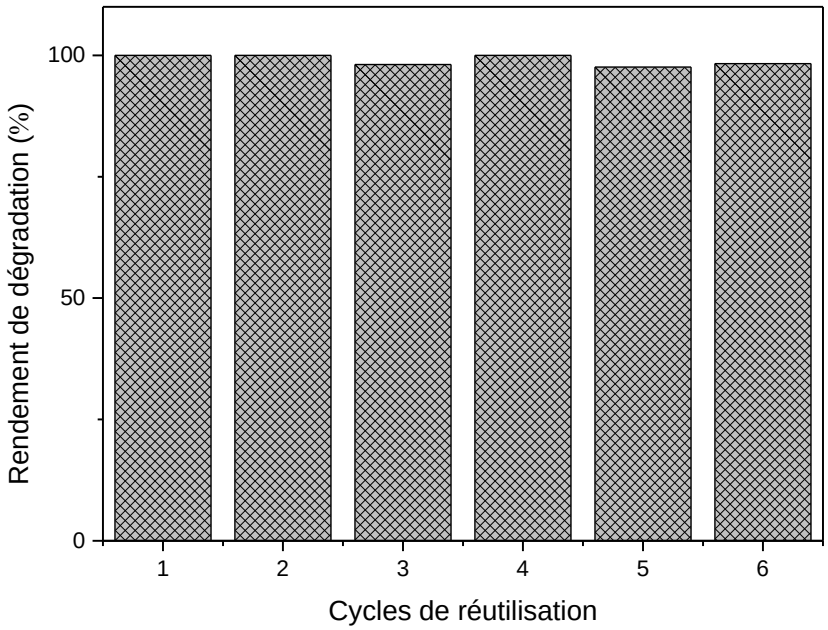


Figure 3. 12: Cycles de réutilisation de ZnO-Ac pour la dégradation du colorant RB19.

Zhu *et al*.(2016) [39] ont étudié la réutilisation des hybrides $NiFe_2O_4$ / ZnO pour éliminer le rouge Congo. Le rendement photocatalytique ne diminue pas même après cinq cycles. Youssef *et al*.(2018) [40] ont testé la réutilisation et la stabilité à long terme du catalyseur hybride CuP (m)/ZnO pour la dégradation du RhB sous irradiations UV-vis; aucune diminution significative des performances du catalyseur n'a été détectée pendant cinq cycles. Mavinakere *et al*.(2021) [41] ont réutilisé le système MoO_3/ZnO pour la photodégradation de Eosin Blue (EB) pendant 60 min. Le catalyseur MoO_3/ZnO révèle une bonne photostabilité avec la dégradation de EB. Cependant, l'efficacité de dégradation a chuté de 15% après cinq cycles.

Dans le but de confirmer la stabilité de ZnO-Ac, les analyses DRX, FTIR et MEB ont été effectuées après 6 cycles photocatalytiques. Le spectre DRX de la figure (3.14.a), ne montre aucun changement sauf dans l'intensité de certains pics. Aussi, le spectre FTIR du nano-ZnO (400-4000 cm^{-1}) est présenté dans la Figure (3.14.b), les bandes dans la région (425-526 cm^{-1}, sont affectées aux vibrations causées par la flexion et /ou l'étirement de la liaison Zn – O [61–63]. L'analyse SEM (Figure 3.14.c) ne montre également aucun changement significatif dans la morphologie du ZnO-Ac après six cycles de photocatalyse

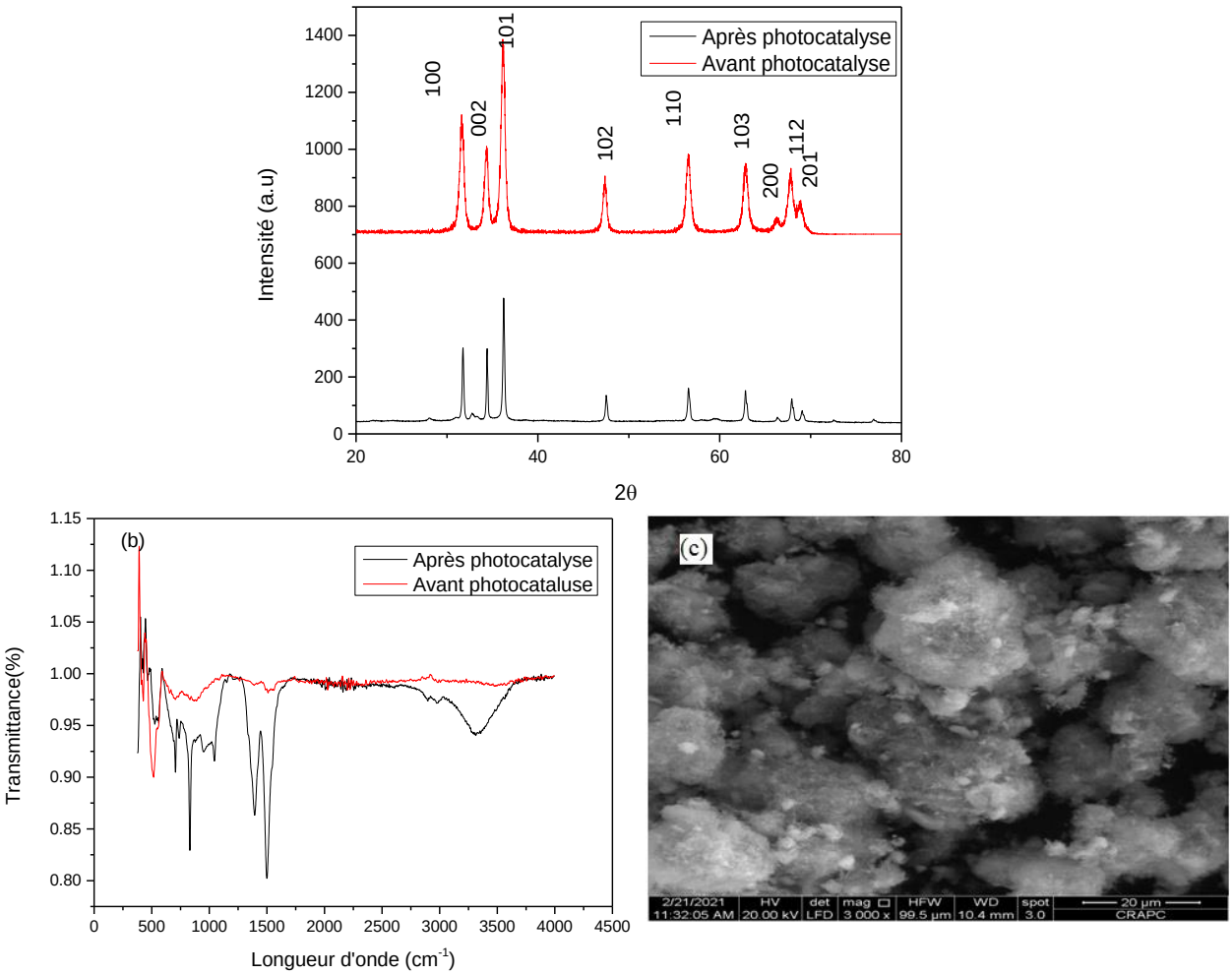


Figure 3.13: Caractérisation de ZnO-Ac après six cycles of réutilisation(a): spectre DRX(b): Spectre FTIR , (c) Image MEB.

Conclusion

Les nanoparticules de ZnO sont préparées par la méthode de calcination en une seule étape en utilisant l'acétate et les nitrates de zinc comme précurseurs. Les poudres obtenues sont bien cristallisées avec des grains réguliers. La structure et la morphologie ont été étudiées par diffraction des rayons X et microscopie électronique de transmission, tandis que le diagramme de bande d'énergie a été déterminé par photo-électrochimie. La photo électrochimie confirme le type n de ZnO. Les Expériences de piégeage avec divers inhibiteurs ont été menées pour décrire les contributions de chaque espèce oxydante dans la dégradation de la molécule organique, il a été confirmé que les radicaux $O_2^{\bullet -}$ jouent un rôle majeur dans le traitement photocatalytique. Le ZnO-Ac est plus performent et la réaction d'oxydation suit une cinétique

d'ordre zéro. Le faible taux d'abattement de la pollution à des concentrations élevées de RB19 est dû à la pénétration limitée de la lumière à travers le mélange réactif. Le ZnO-Ac synthétisé a démontré une photo-stabilité élevée après six cycles de réutilisation ce qui le rend très concurrent pour l'application de la photocatalyse sous rayonnement solaire en mode continu.

Malgré la bonne activité photocatalytique du semi-conducteur ZnO et sa bonne capacité à éliminer la molécule RB19, l'évaluation de la toxicité des solutions traitées après photocatalyse est nécessaire afin de confirmer l'efficacité du traitement proposé. Ainsi, l'étude de l'effet de la température de calcination de ZnO sur le rendement de dégradation et sur la phytotoxicité et la cytotoxicité des solutions traitées par photocatalyse est examiné dans le prochain chapitre.

Références

[1] L. Zhao, W. Wang, L. Zhu, Y. Liu, A. Dubios, Economic analysis of solar energy development in North Africa, Glob. Energy Interconnect. 1 (2018) 53–62. https://doi.org/10.14171/j.2096-5117.gei.2018.01.007.

[2] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A.A. Adelodun, K.H. Kim, Solar energy: Potential and future prospects, Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 894–900. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094.

[3] A.B. Stambouli, Z. Khiat, S. Flazi, Y. Kitamura, A review on the renewable energy development in Algeria: Current perspective, energy scenario and sustainability issues, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 4445–4460. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.031.

[4] G. Sharma, D.D. Dionysiou, S. Sharma, A. Kumar, A.H. Al-Muhtaseb, M. Naushad, F.J. Stadler, Highly efficient Sr/Ce/activated carbon bimetallic nanocomposite for photoinduced degradation of rhodamine B, Catal. Today. 335 (2019) 437–451. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.063.

[5] X. Li, X. Cao, L. Xu, L. Liu, Y. Wang, C. Meng, Z. Wang, High dielectric constant in Al-doped ZnO ceramics using high-pressure treated powders, J. Alloys Compd. 657 (2016) 90–94. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.079.

[6] M. Farbod, E. Jafarpoor, Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties, Ceram. Int. 40 (2014) 6605–6610. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.116.

[7] S. Liang, L. Zhu, G. Gai, Y. Yao, J. Huang, X. Ji, X. Zhou, D. Zhang, P. Zhang, Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property, Ultrason. Sonochem. 21 (2014) 1335–1342. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.007.

[8] S. Shraavan, S. Challagulla, S. Banerjee, S. Roy, Unusual photoluminescence of Cu–ZnO and its correlation with photocatalytic reduction of Cr(VI), Bull. Mater. Sci. 40 (2017) 1415–1420. https://doi.org/10.1007/s12034-017-1496-8.

[9] S. Payra, S. Challagulla, Y. Bobde, C. Chakraborty, B. Ghosh, S. Roy, Probing the photo- and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO, J. Hazard. Mater. 373 (2019) 377–388. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.053.

[10] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, J. Alloys Compd. 727 (2017) 792–820. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142.

[11] O. V. Penkov, H.J. Lee, V.Y. Plaksin, R. Mansur, J.H. Kim, Deposition of the ZnO transparent electrodes at atmospheric pressure using a DC Arc Plasmatron, Thin Solid Films. 518 (2010) 6160–6162. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.072.

[12] M. Ding, D. Zhao, B. Yao, B. Zhao, X. Xu, High brightness light emitting diode based on single ZnO microwire, Chem. Phys. Lett. 577 (2013) 88–91. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.037.

[13] D. Smazna, S. Shree, O. Polonskyi, S. Lamaka, M. Baum, M. Zheludkevich, F. Faupel, R. Adelung, Y.K. Mishra, Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103016. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103016.

[14] A. Phuruangrat, S. Siri, P. Wadbua, S. Thongtem, T. Thongtem, Microwave-assisted synthesis, photocatalysis and antibacterial activity of Ag nanoparticles supported on ZnO flowers, J. Phys. Chem. Solids. 126 (2019) 170–177. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.11.007.

[15] S. Rajamanickam, S.M. Mohammad, Z. Hassan, Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method, Colloids Interface Sci. Commun. 38 (2020) 100312. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100312.

[16] L. Zhu, W. Zeng, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review, Sensors Actuators, A Phys. 267 (2017) 242–261. https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021.

[17] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, J. Alloys Compd. 648 (2015) 919–929. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.039.

[18] M. Jianzhong, J. Liu, Y. Bao, Z. Zhu, H. Liu, Morphology-photocatalytic properties-growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis, Cryst. Res. Technol. 48 (2013) 251–260. https://doi.org/10.1002/crat.201300026.

[19] H.F.M. Mohamed, E.E. Abdel-Hady, M.F.M. Hmamm, M. Ibrahim, H. Ahmed, M. Mondy, H. Yehia, A promising fuel cell catalyst using non-precious metal oxide, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 464 (2018). https://doi.org/10.1088/1757-899X/464/1/012002.

[20] S. Payra, K. Likhitha Reddy, R.S. Sharma, S. Singh, S. Roy, A trade-off between adsorption and photocatalysis over ZIF-derived composite, J. Hazard. Mater. 393 (2020) 122491. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122491.

[21] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, Water Res. 88 (2016) 428–448. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045.

[22] P. Basnet, D. Samanta, T.I. Chanu, S. Chatterjee, Visible light facilitated degradation of alternate dye solutions by highly reusable Mn-ZnO nano-photocatalyst, J. Alloys Compd. 867 (2021) 158870. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158870.

[23] R.D. Suryavanshi, S. V. Mohite, A.A. Bagade, S.K. Shaikh, J.B. Thorat, K.Y. Rajpure, Nanocrystalline immobilised ZnO photocatalyst for degradation of benzoic acid and methyl blue dye, Elsevier Ltd, 2018. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.042.

[24] T. Guo, S. Tan, G. Xu, J. Ma, X. Liu, G. Ji, G. Liu, Y. He, S. Zhang, Temperature-dependent infrared emissivity property of Ce-doped ZnO nanoparticles, Ceram. Int. 46

(2020) 1569–1576. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.125.

[25] Y. Yang, Z. Wu, R. Yang, Y. Li, X. Liu, L. Zhang, B. Yu, Insights into the mechanism of enhanced photocatalytic dye degradation and antibacterial activity over ternary ZnO/ZnSe/MoSe2 photocatalysts under visible light irradiation, Appl. Surf. Sci. 539 (2021) 148220. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148220.

[26] T.N.Q. Trang, T.B. Phan, N.D. Nam, V.T.H. Thu, In Situ Charge Transfer at the Ag@ZnO Photoelectrochemical Interface toward the High Photocatalytic Performance of H2 Evolution and RhB Degradation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 12195–12206. https://doi.org/10.1021/acsami.9b15578.

[27] L.P.P. Ha, T.H.T. Vinh, N.T.B. Thuy, C.M. Thi, P. Van Viet, Visible-light-driven photocatalysis of anisotropic silver nanoparticles decorated on ZnO nanorods: Synthesis and characterizations, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105103. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105103.

[28] J. Leichtweis, S. Silvestri, E. Carissimi, New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis, Biomass and Bioenergy. 140 (2020) 105648. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105648.

[29] N. Raza, W. Raza, H. Gul, K.H. Kim, ZnO–ZnTe hierarchical superstructures as solar-light-activated photocatalysts for azo dye removal, Environ. Res. (2020) 110499. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110499.

[30] P. V. Nidheesh, M. Zhou, M.A. Oturan, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, Chemosphere. 197 (2018) 210–227. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195.

[31] I.J. Ani, U.G. Akpan, M.A. Olutoye, B.H. Hameed, Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO2- and ZnO-based photocatalysts: Recent development, J. Clean. Prod. 205 (2018) 930–954. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.189.

[32] F. Rouzafzay, R. Shidpour, O.K. Abou-Zied, K. Bagheri, M.Z.M. Al-Abri, Lifetime and dynamics of charge carriers in carbon-incorporated ZnO nanostructures for water treatment under visible light: Femtosecond transient absorption and photoluminescence study, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104097. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104097.

[33] A. Jamil, T.H. Bokhari, T. Javed, R. Mustafa, M. Sajid, S. Noreen, M. Zuber, A. Nazir, M. Iqbal, M.I. Jilani, Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO2 and ZnO nanomaterials and process variable optimization, J. Mater. Res. Technol. 9 (2019) 1119–1128. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.035.

[34] C.M. Taylor, A. Ramirez-Canon, J. Wenk, D. Mattia, Enhancing the photo-corrosion resistance of ZnO nanowire photocatalysts, J. Hazard. Mater. 378 (2019) 120799. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120799.

[35] P. V. Gayathri, S. Yesodharan, E.P. Yesodharan, Microwave/Persulphate assisted ZnO mediated photocatalysis (MW/PS/UV/ZnO) as an efficient advanced oxidation process for the removal of RhB dye pollutant from water, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103122. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103122.

[36] A. Kalita, M.P.C. Kalita, Effects of size reduction on microstructural, optical, vibrational, magnetic and photocatalytic properties of ZnO nanocrystals, Mater. Charact. 137 (2018) 109–118. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.013.

[37] F.P. Araujo, P. Trigueiro, L.M.C. Honório, D.M. Oliveira, L.C. Almeida, R.P. Garcia, A.O. Lobo, W. Cantanhêde, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, Eco-friendly synthesis and photocatalytic application of flowers-like ZnO structures using Arabic and Karaya Gums, Int. J. Biol. Macromol. 165 (2020) 2813–2822. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.132.

[38] S. Sharma, N. Khare, Hierarchical Bi2S3 nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of Rhodamine B and Methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 3336–3347. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.012.

[39] H.Y. Zhu, R. Jiang, Y.Q. Fu, R.R. Li, J. Yao, S.T. Jiang, Novel multifunctional NiFe 2 O 4 /ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation, Appl. Surf. Sci. 369 (2016) 1–10. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.025.

[40] Z. Youssef, L. Colombeau, N. Yesmurzayeva, F. Baros, R. Vanderesse, T. Hamieh, J. Toufaily, C. Frochot, T. Roques-Carmes, Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO2, ZnO, fullerene and graphene for water purification, Dye. Pigment. 159 (2018) 49–71. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.002.

[41] A. Mavinakere, S. Shivanna, Journal of Environmental Chemical Engineering Hydrothermal synthesis of MoO 3 / ZnO heterostructure with highly enhanced photocatalysis and their environmental interest, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105040. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105040.

Chapitre 4 : Etude de l'influence de la température de calcination sur l'efficacité photocatalytique du ZnO et évaluation de la cytotoxicité et phytotoxicité des solutions traitées

Introduction

L'existence des colorants textiles et de leurs métabolites dans les effluents textiles traités de manière inappropriée entraîne une réduction de la pénétration des rayonnement solaires, ce qui à son tour diminue l'activité photosynthétique, la concentration d'oxygène dissous et la qualité de l'eau et a des effets gravement toxiques sur la flore et la faune aquatiques tels que la génotoxicité, la mutagénicité , cytotoxicité et cancérogénicité [1–4]. Concernant la toxicité des colorants, de nombreux chercheurs ont rapporté l'effet néfaste de ces molécules sur les êtres vivants. Le colorant vert malachite est connu pour être un multi-organes toxique, affectant les systèmes immunitaire et reproducteur et possédant des propriétés génotoxiques et cancérigènes [5]. Alam *et al*.(2020) [6] ont évalué le test de toxicité sur les fibroblastes cutanés humains (HDF) pour les colorants anthraquinoniques, les résultats montrent qu'ils présentent une toxicité significative de 35%, 40% et 34% de réduction de la viabilité cellulaire par les colorants RB4, RB19 et AB129, respectivement. Arshad *et al*.(2020) [7] ont examiné l'effet du colorant textile Red-S3B sur les activités microbiennes du sol, l'absorption du colorant par les plants de blé et la croissance sur le sol contaminé par le colorant, il a été conclu que le colorant textile Red-S3B est hautement toxique pour les microbes du sol et les plants de blé à des concentrations dépassant 100 $mg.kg^{-1}$. Ces dernières années, éliminer les polluants organiques, en particulier les colorants organiques, est devenu un grand défi. Plusieurs techniques, telles que l'adsorption, les procédés d'oxydations et le traitement biologique, sont efficaces pour le traitement des eaux usées [8]. Cependant, ces méthodes présentent certains inconvénients. L'adsorption peut éliminer efficacement les polluants mais peut créer une pollution secondaire pendant les processus de régénération et de désorption. Le traitement biologique est lent malgré son faible coût d'élimination des polluants [9]. Le processus photocatalytique, qui est une oxydation avancée, a suscité beaucoup d'attention en raison de sa forte élimination des contaminants et de son application importante sous divers environnements [10]. La particularité de la dégradation photocatalytique par rapport aux traitements traditionnels réside dans sa capacité à produire des radicaux réactifs pour la dégradation complète des composés et des molécules [11–13]. Cependant, dans de nombreux cas, les intermédiaires engendrés après la dégradation du colorant se sont révélés plus toxiques car la minéralisation complète en eau et dioxyde de carbone est rarement atteinte [14]. Ces sous-produits d'oxydation de métabolites

toxiques sont étroitement liés aux conditions de réaction, y compris le type et la dose du catalyseur, la longueur d'onde du rayonnement ultraviolet et la matrice de la solution aqueuse. Genázio Pereira *et al*.(2017) [15] ont évalué la toxicité et l'efficacité du processus photocatalytique pour réduire la toxicité du colorant Indigo Carmine pour les organismes du sol en utilisant le ver de terre *Eisenia Andrei* comme modèle. Les résultats ont montré que les sous-produits étaient plus toxiques que la molécule mère pour *E. Andrei*. Vaiano *et al*.(2020) [16] ont étudié la toxicité de deux colorants azoïques anioniques toxiques Eriochrome Black-T (EBT) et Methyl Orange (MeO) après photodégradation à l'aide d'un réacteur à lit fixe photocatalytique à flux continu, l'élimination totale de la toxicité pour l'EBT a été obtenue avec un seul réacteur à lit garni, ce qui a rendu la toxicité des sous-produits potentiels non pertinente. Cependant, dans le cas du MeO, l'élimination totale de la toxicité n'a été obtenue qu'après filtration sur charbon actif en poudre. Alderete *et al*.(2021) [17] ont examiné la toxicité et la capacité mutagène d'un effluent synthétique contenant un colorant azoïque Amido Black 10B (AB10B) avec le procédé de la photolyse UV / H2O2 (AOP), les effluents sont dénommés ainsi :Effluent avant (POA) Effluent synthétique brut (GSE), et Effluent après POA, appelé Effluent Synthétique Traité (TSE). Les tests *Daphnia magna* et *Allium cepa* ont été utilisés pour évaluer les effets de toxicité aiguë et la mutagenèse chromosomique, respectivement. Les résultats ont démontré que le GSE contenant AB10B induisait des mutations chromosomiques chez *A. cepa* et que l'EST était toxique pour *D. magna*.

Cette étude vise à examiner l'effet de la température de calcination des catalyseurs synthétisés sur l'efficacité photocatalytique et à la fois sur la cytotoxicité et la phytotoxicité des solutions traitées par photocatalyse. Deux colorants textiles (Bleu Réactif 19 (RB19) et Rouge Direct 227 (DR227)) dans des systèmes individuels et en mélange binaires sont utilisés comme polluants cibles. ZnO NPs préparées ont été caractérisées au moyen de nombreuses analyses afin d'étudier leur composition et leur morphologie. La toxicité de tous les systèmes étudiés a été analysée par des tests de cytotoxicité, de phytotoxicité et de biodégradation. A notre connaissance, la cytotoxicité et la phytotoxicité de ces deux colorants après traitement photocatalytique n'ont pas été réalisées auparavant. C'est donc ce qui fait la nouveauté de ce travail.

4.1 Synthèse de ZnO

Les techniques de synthèse chimique ont été largement étudiées par les chercheurs pour plusieurs raisons: elles sont peu coûteuses, simples, moins dangereuses; et donc, simple de mise en œuvre. La formation de ZnO se produit à une température relativement basse et compatible avec les substrats organiques [18]. Dans la littérature, le ZnO présente l'avantage de pouvoir être synthétisé à basse température à partir de 200 °C [18,19] ce qui en fait un bon choix pour des applications industrielles dans un contexte économique.

La température 420 °C est une température adéquate pour la calcination et la synthèse de ZnO [20]. Toutefois, afin de diminuer le coût énergétique de la synthèse des catalyseurs, la température 250 °C a été sélectionné pour la préparation de ZnO afin d'examiner l'effet de la température de calcination sur la photodégradation des deux polluants cibles. Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par la méthode de calcination en une étape, en adoptant deux températures 250 et 420 °C. le protocole de préparation des catalyseurs est le suivant : 10 g d'acétate de zinc dihydraté (Zn $(CH_3COO)_2,2H_2O$) (MERCK) ont été dissous dans 100 mL d'eau osmosée, la solution est ensuite placée sur la plaque chauffante à 150 °C jusqu'à évaporation complète de l'eau. La masse solide obtenue a été homogénéisée avec un mortier. Une partie de la poudre est placée dans un four (Nabertherm R) à 250 °C (ZnO_{250}) et l'autre partie à 420 °C (ZnO_{420}) pendant 3h. Après refroidissement, la phase d'oxyde de zinc est obtenue.

4.2 L'adsorption et la photodégradation des deux molécules RB19 et DR227

La présente étude est réalisée afin de comparer l'efficacité du traitement photocatalytique pour la dégradation de deux colorants modèles de familles différentes, anthraquinonique et azoïque. L'étude est réalisée sur chaque colorant individuellement et en mélange binaire.

La réaction est réalisée dans un cristallisoir avec un volume total de solution de 100 mL, à une concentration de 10 mg. L^{-1} de molécule cible, pH libre (la valeur du pH sera indiquée sous chaque figure au fur et à mesure de l'étude) et température ambiante, en utilisant une lampe UV de 302 nm (Bioblockscientific). La distance entre la lampe et le cristallisoir est de 4 cm. La dose du photocatalyseur est de 0,5 $g.L^{-1}$. Le dispositif expérimental pour le test photocatalytique en milieu aqueux est présenté sur la figure (4.1).

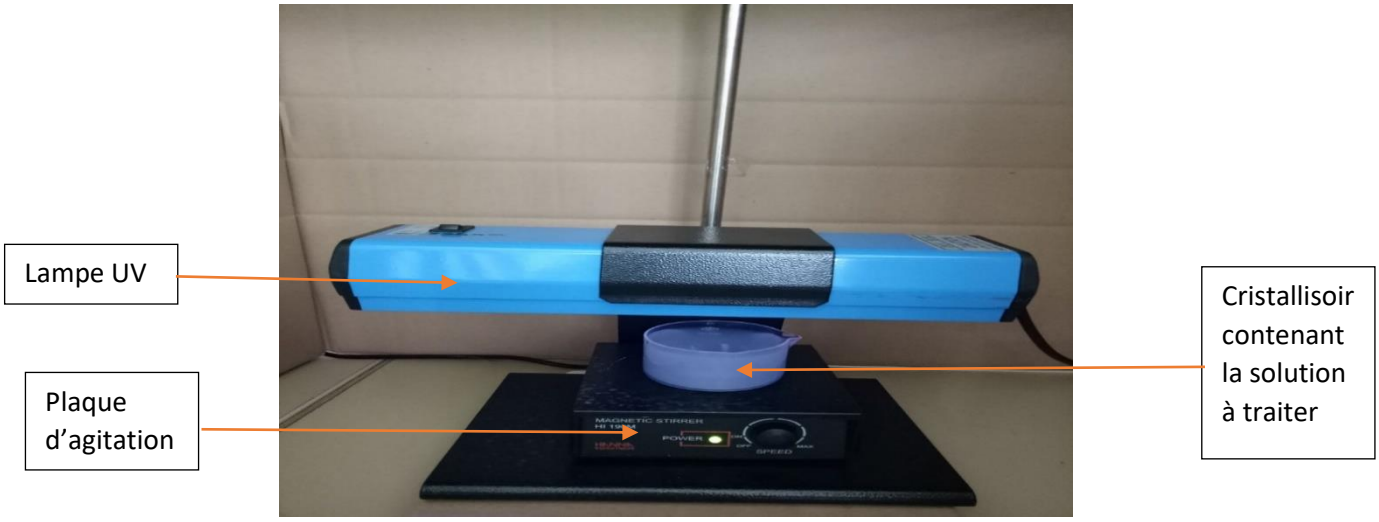


Figure 4. 1: Dispositif expérimental de photodégradation des polluants cibles.

4.3 Système du mélange binaire

La plupart des recherches se sont concentrées jusqu'à présent sur la dégradationdes colorants en système unique, très peu d'attention ayant été accordée aux mélanges de colorants pour le traitement photo-catalytique. L'effet de l'interaction entre deux colorants dans la solution sur les mécanismes photo-catalytiques n'a pas été élucidé systématiquement [21]. Afin de simuler un effluent réel, nous avons mélangé les deux colorants étudiés dans le but de vérifier l'efficacité du procédé photocatalytique sur un éventuel effluent réel. Le ZnO_{420} a été sélectionné pour les expériences de dégradation par photocatalyse dans les mélanges aqueux de systèmes binaires de colorants RB19/DR227. Les conditions expérimentales ont été maintenues les mêmes que pour les colorants pris séparément. Deux concentrations du mélange ont été utilisées $5_{RB19}/5_{DR227}$ $mg.L^{-1}$ et $10_{RB19}/10_{DR227}$ $mg.L^{-1}$. Les concentrations de colorants résiduels ont été estimées par la même méthode que celle décrite dans la section précédente, et le taux d'élimination des colorants a été calculé à l'aide de l'Éq. 4.1.

La Demande chimique en oxygène (DCO) et Demande Biologique en oxygène (DBO_5) ainsi que la phytotoxicité ont été mesurées en début et la fin des expériences photocatalytiques afin d'évaluer la qualité des solutions traitées.

4.4 Culture cellulaire et dosage MTT

Deux lignées cellulaires immunitaires (Raw) et intestinales (Caco 2) ont été utilisées pour déterminer la cytotoxicité de solutions de colorants purs et traitées par photocatalyse. Les cellules ont été cultivées 2 semaines dans des flacons 75-TI (Cyto ONE – Star Lab) avec un milieu de culture spécifique Le milieu Eagle modifié de Dulbecco (DMEM) additionné de 10 % de sérum bovin fœtal (FBS) 100 unités/ml de pénicilline, 100 µg/ml streptomycine, et 2 mmol/l de L-glutamine et 1% d'acide aminé non essentiel (NEAA) à 37°C dans des conditions de 95% d'air et 5% de CO2. Le milieu a été changé tous les 4 jours, puis les cellules ont été détachées à l'aide de Trypsine 0,2% et repiquées pour le dosage MTT selon les instructions du fabricant (OZ Biosciences, Marseille, France). Les suspensions cellulaires ont été ensemencées dans des microplaques de surface de 96 puits à une densité de 10 000 cellules/puits/200 µL de DMEM, 5000 cellules/puits/200 µL de DMEM et 2500 cellules/puits/200 µL de DMEM pendant 24 h, 48 h et 72 h d'exposition, respectivement. Après 24 h d'incubation, le milieu de culture a été remplacé par 100 µL/puits de solutions de colorants préalablement filtrées (0,22 µm) et diluées dans du milieu de culture frais (1:5 ; v:v). Les microplaques contenaient 6 réplicats de chaque solution et 12 réplicats de contrôles négatifs (c'est-à-dire des puits contenant uniquement des cellules non exposées dans du DMEM). Les milieux contaminés ont été retirés à la fin du temps d'incubation et 100 L de MTT (sel de tétrazolium 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide) dissous dans du PBS ont été ajoutés à chaque puits et conservés dans un environnement sombre pendant 4 h à 37°C suivi de 100 L de solution de solubilisation. Par la suite, l'absorbance à 570 nm a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (BiochromAsys UVM340 – Royaume-Uni). L'absorbance des cellules traitées a été comparée à l'absorbance des témoins négatifs considérée comme une valeur de viabilité de 100 %. Les expériences de culture cellulaire et dosage MTT ont été réalisées par le Dr. Stéphane Firmin de UniLaSalle (Beauvais, France).

4.5 Caractérisation des nanostructures de ZnO

4.5.1 Analyse structurale

4.5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour étudier la cristallinité des ZnO NPs préparés, la figure (4.2) affiche les spectres DRX des échantillons synthétisés à partir de la poudre brute précalcinée à 250°C, 420°C, respectivement.

On observe sur la figure (4.2) que lorsque le précurseur (acétate de zinc dihydraté $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ est traité thermiquement à 420°C il est complètement converti en ZnO (wurzite). Tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés pour cette structure, en particulier le triplet caractéristique entre 32 et 37 (2θ) noté ici dans un rectangle.

les pics de ZnO_{420} à 2θ = 31,74 °, 34,42 °, 36,25 °, 47,47 °, 56,64 °, 62,81 °, 66,35 °, 67,97 °, 68,03 ° et 69,06 ° ont été attribués aux (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) respectivement, ce sont des pics de diffraction de nanorods cristallins de ZnO à structure hexagonale wurtzite (carte JCPDS n ° 36-1451)[20].

En revanche traité à une température inférieure, il conduit à un mélange de phases: il contient du ZnO pour lequel les pics sont clairement indexés, il reste un peu d'acétate initial (les pics sont repérés par le signe (*) et un autre composé (indiqué par le signe♣). Ce dernier composé correspond à l'acétate de zinc basique $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ attendu comme intermédiaire dans la décomposition thermique de $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$.

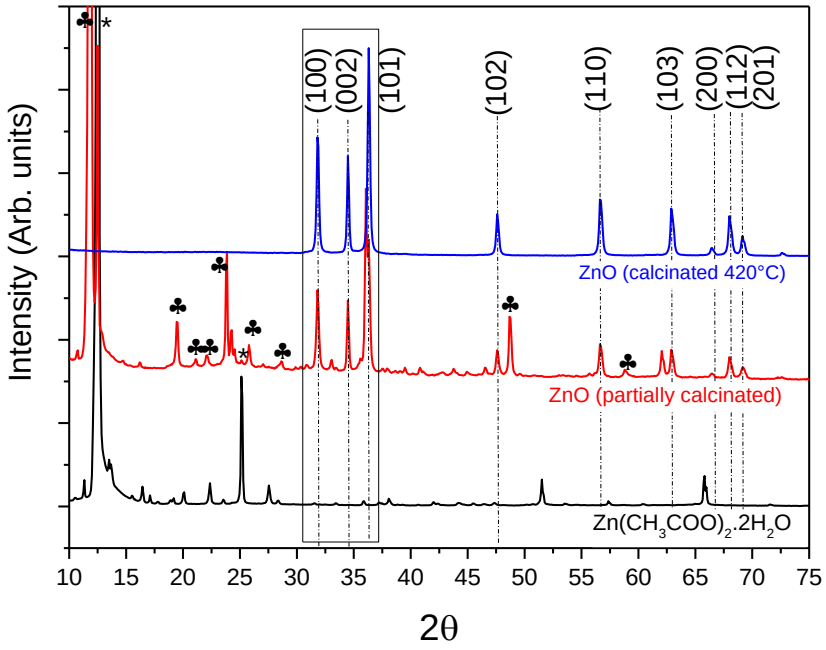


Figure 4. 2: Spectre DRX de nanoparticules de ZnO

Pour calculer la taille cristalline moyenne, les plans (100) et (002) ont été sélectionnés. La formule de Scherrer a été utilisée pour déterminer la taille de cristallite (Éq. 2.11) qui a été trouvée égale à 33 nm pour ZnO_{420} et 50 nm pour ZnO_{250}.

Les réflexions de diffraction très intenses et nettes ont confirmé que les nanorods synthétisés sont bien des cristallites et purs en termes de cristallinité et de composition élémentaire pour ZnO_{420}.

4.5.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman s'est avérée être un moyen efficace pour détecter une faible concentration de phases parasites dans un matériau à base d'oxyde indétectable au moyen d'une technique de diffraction des rayons X. En outre, il est efficace dans les études de désordre structurel et de défauts cristallins à l'échelle de quelques paramètres de maille [22].

Suivant les Spectres Raman des nanorods ZnO (figure 4.3), les pics dominants à 99 cm^{-1} et 438 cm^{-1} sont attribués aux modes E_2 (bas) et E_2 (haut) des phonons optiques non polaires, respectivement [23,24]. De plus, le petit pic à environ 333 cm^{-1} peut être lié au mode multiphonon E_2 (haut) -E_2 (bas) [25]. Le mode phonon A1 (bas) à 569 cm^{-1} est généralement induit par des défauts tels que les lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc [26]. Un mode E_2 (haut) fort est une indication de la cristallinité élevée des nanorods de wurtzite ZnO [27].

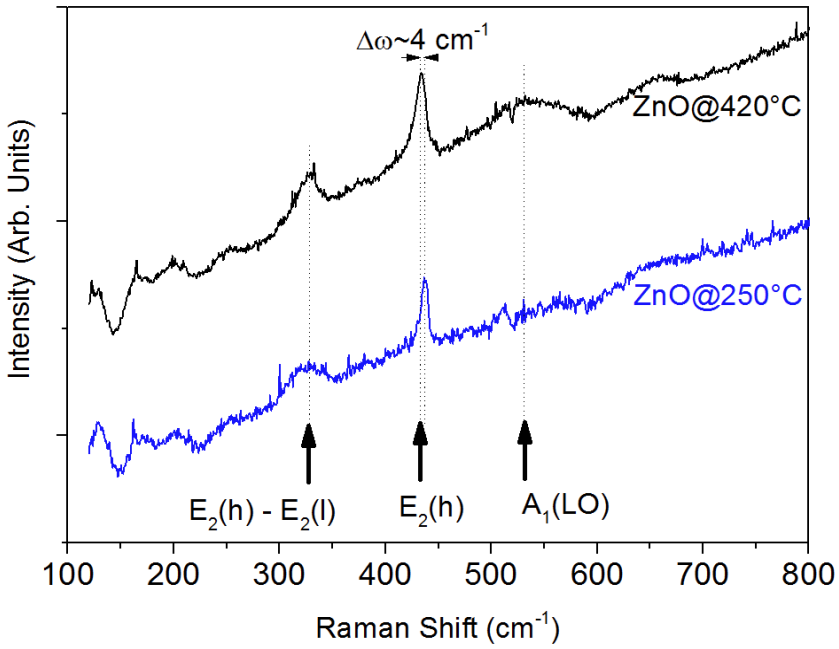


Figure 4. 3: Spectres Raman de ZnO NPs.

Néanmoins on observe certaines différences entre les 2 matériaux sur ces " modes caractéristiques: Sur le mode E_2h il ya un petit décalage de 4 cm-1, de même le mode A1 est lui peu visible sur le composé ZnO_{250}.

L'environnement des 2 composés n'étant pas le même (le composé ZnO_{250} étant entouré de l'intermédiaire de réaction, cela peut par des effets de contraintes conduire à décaler un peut le pic, cela peut aussi être dû aux lacunes en oxygène.

Cheng *et al*. (2004) ont synthétisé à grande échelle différentes nanostructures morphologiques unidimensionnelles de ZnO:Ce. L'intensité des modes à 527 et 667 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la température de synthèse [28].

4.5.2 Analyse fonctionnelle

Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FT-IR) :

La composition, la qualité et la structure moléculaire du produit ont été analysées par spectroscopie FTIR. La figure 4.4 montre le spectre FT-IR de la poudre nanocristalline de ZnO_{420} qui a été obtenue dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1}. Les deux pics à ~3428 et 1598 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement O–H et à la vibration de flexion H–O–H, qui sont attribuées à une petite quantité de H_2O existant dans le ZnO nanocristallin [29,30]. Le pic à 427 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement Zn–O [19].

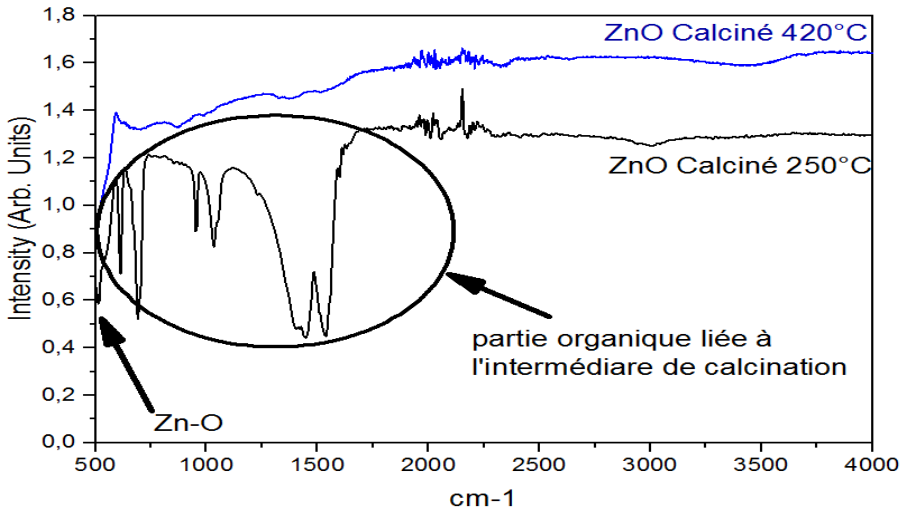


Figure 4. 4: Spectres FTIR de ZnO NPs

Le composé calciné à 250°C présente les mêmes bandes que ZnO_{420} plus des bandes supplémentaires intenses entre 500 et 1300 cm^{-1}. Celles-ci sont dues à la partie organique de l'intermédiaire de décomposition. Le produit n'est donc pas complètement converti en ZnO en bon accord avec la DRX.

4.5.3 Analyse morphologique et de la composition chimique

4.5.3.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

Le développement de nanostructures ZnO à dimension zéro (0D) (points quantiques), à une dimension (1D) (nanofils, nanofibres, nanorods) et bidimensionnelle (2D) (nanofeuilles et puits quantique) offre des caractéristiques de transport de charge rapide [19] qui le rendent utile dans de nombreuses applications telles que la photocatalyse [31] détection de gaz [32]nanogénérateurs piézoélectriques [33] photodétecteurs [34].

La figure 4.5 montre que le nano-ZnO préparé est composé de nonorods observés par TEM.

La taille des ZnONRsest de l'ordre de 63.45 nm de largeur et de 337.25 nm de longueur. Pour ZnO_{250}, on observe la formation de nanorods également dont la taille est environ entre 36.25 nm de largeur et de 553.21 nm de longueur. On observe aussi des particules "poudreuses" sans formes particulières pouvant être le produit intermédiaire de décomposition.

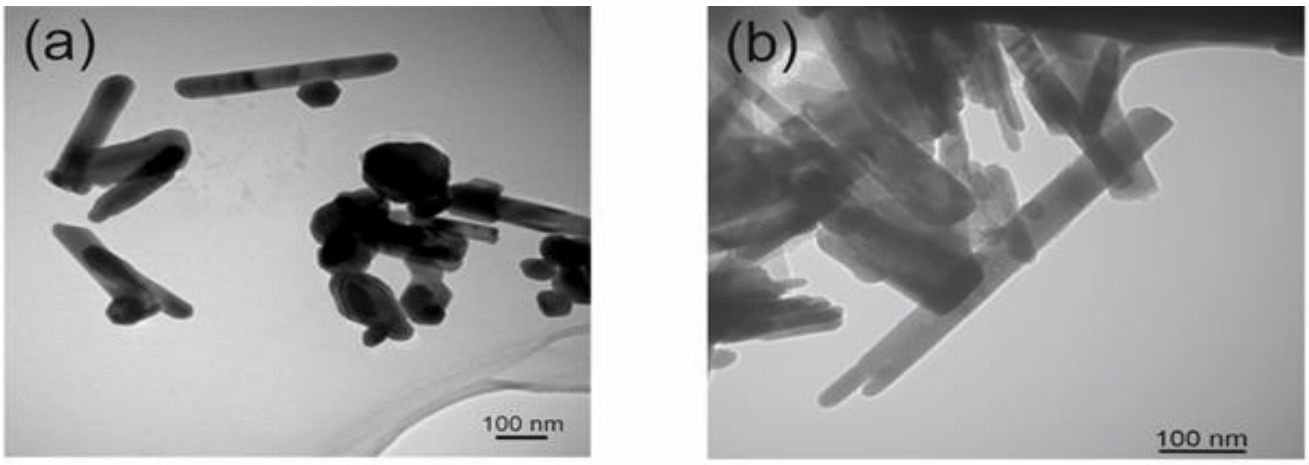


Figure 4. 5: Images MET des nanoparticules *de* ZnO *(a): ZnO_{420}, (b):ZnO_{250}.*

Nous sommes conscients que les plus grandes tailles de cristallite entraînent un transport d'électrons supérieur dans les photoanodes. Dans nos travaux, l'utilisation de nanorods de ZnO peut améliorer le transport de charge à la fois en raison de sa plus grande taille de cristallite et de sa nanostructure 1D et ainsi améliorer les performances du matériau [35].

4.5.3.2 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée pour identifier le type d'éléments présents dans les échantillons. Le spectre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanorods de ZnO_{420} a montré des pics distincts de zinc et d'oxygène sur la figure 4.6 La contribution pondérale de l'oxygène est de 34,73% et le zinc est de 65,27%. Les deux éléments oxygène et zinc contribuent ensemble à 100% du poids total. Cela révèle la pureté du ZnO car il n'y a pas de matière impure. Pour ZnO_{250} le spectre EDX montre qu'il y a beaucoup plus de O que de Zn (64% d'oxygène et 36% de zinc), cela provient de la décomposition partielle du précurseur qui est oxygéné, on a donc du ZnO plus du produit intermédiaire (probablement $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$) qui contient plus de O que de Zn.

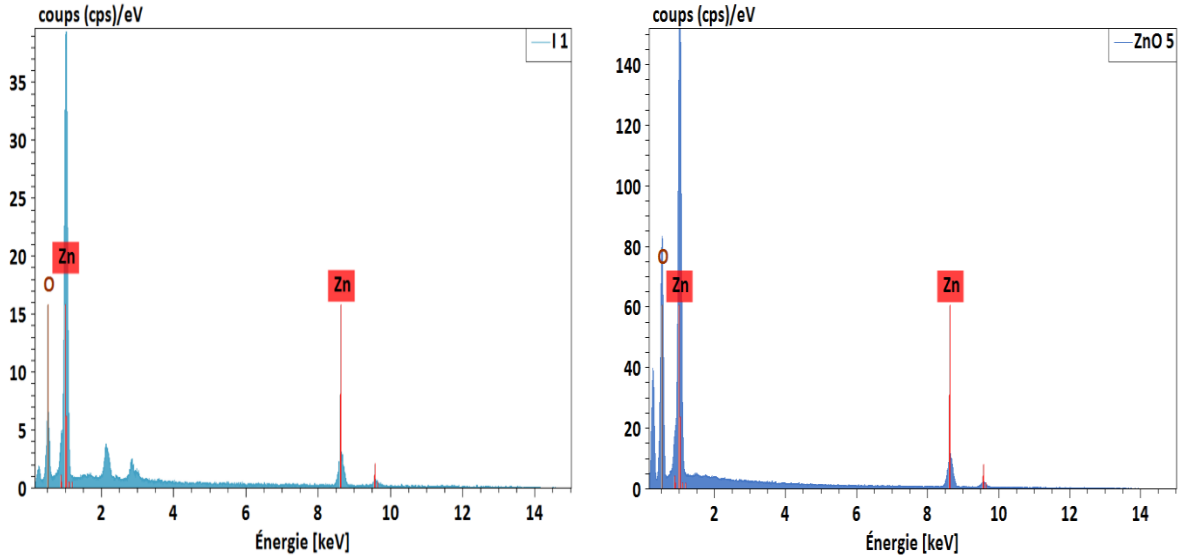


Figure 4. 6: EDS spectra of ZnO nanoparticle (a): ZnO_{420}, (b):ZnO_{250}

4.5.4 Étude Brauner Emmet Teller (BET)

La figure 4.7 représente l'isotherme d'adsorption-désorption de ZnO_{420}(a) et ZnO_{250}(b). Les surfaces BET déduites sont inversement proportionnelles à la taille des particules des matériaux. En effet, la surface BET de l'échantillon ZnO_{420} est de: 10.2794 m² / g. En outre, le volume moyen des pores d'adsorption et de désorption calculé à partir du modèle de BarrettJoyner-Halenda (BJH), tiré de l'analyse BET, est respectivement : 0,079239 $cm^3.g^{-1}$ et de 0,074901 $cm^3.g^{-1}$.

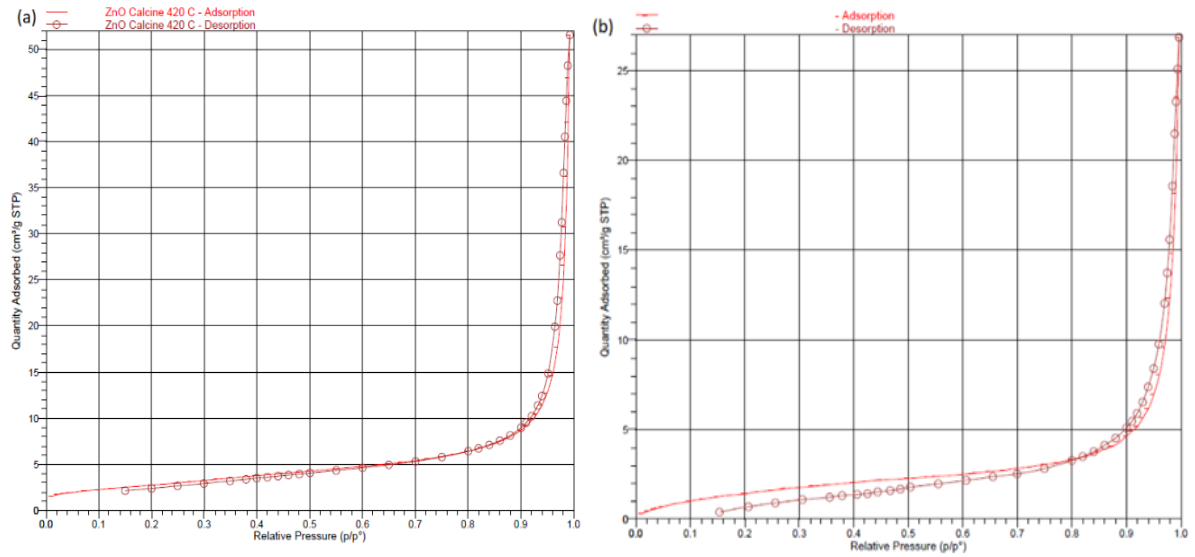


Figure 4. 7: surface BET de ZnO NPs (a): ZnO_{420}, (b): ZnO_{250}

La surface spécifique de ZnO_{250} est de l'ordre de 6 m²/g, qui est inférieure à celle de ZnO_{420}. le volume moyen des pores d'adsorption et de désorption calculé à partir du modèle de BarrettJoyner-Halenda (BJH), tiré de l'analyse BET, est respectivement : 0.035017 $cm^3.g^{-1}$ et de 0.038225 $cm^3.g^{-1}$.

4.5.5 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

L'analyse RPE est moins familière à la communauté de recherche par rapport aux autres techniques de caractérisation des matériaux solides, cependant la technique a un rôle non négligeable dans l'analyse et l'identification des défauts ponctuels à l'état solide [36]. La haute activité photocatalytique des échantillons d'oxyde de zinc nanodispersés est attribuée à la présence de lacunes en oxygène [37].

La ligne RPE avec g = 1,96 (avec les composants g = 1,957 || et g ⊥ = 1,955) (figure 4.8) est généralement observée et attribuée à la forme oxydée du zinc interstitiel (Zni +, 4s1) Le signal à g1 (2,17) résulte probablement de lacunes d'oxygène chargées positivement avec des électrons non appariés (VO +) [38].

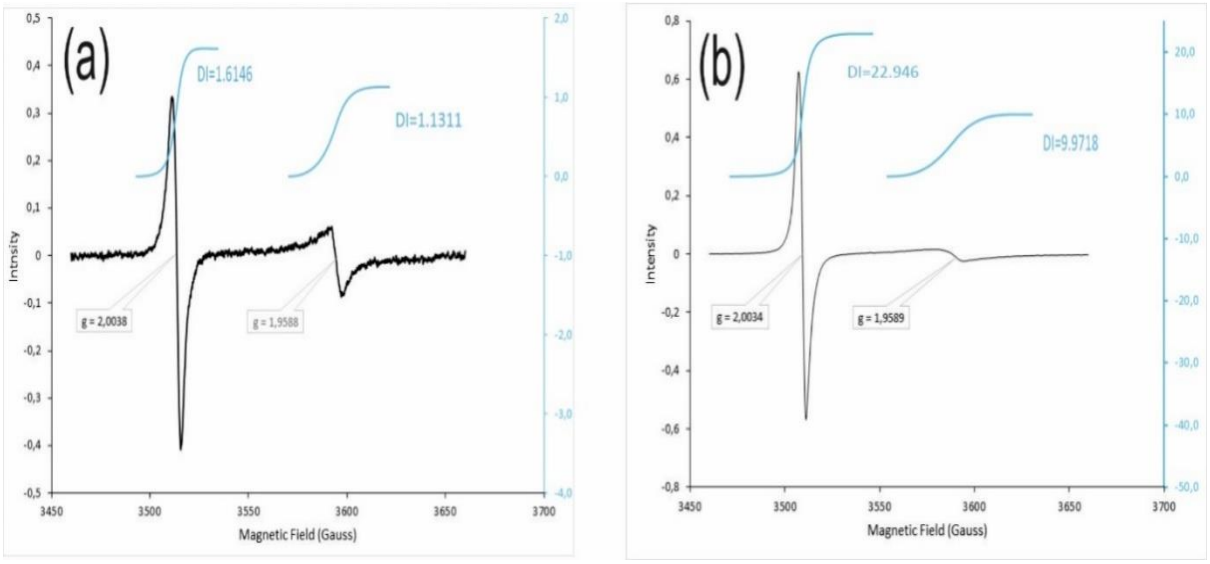


Figure 4. 8: Spectres RPE de ZnO NPs, (a): ZnO_{420}, (b): ZnO_{250}

Les nanoparticules de ZnO_{250} présentent plus de lacunes d'oxygène que les nanoparticules de ZnO_{420} d'après l'analyse RPE, cela pourrait être attribué à la présence des résidus de l'acétate de zinc et l'acétate de zinc basique $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ qui est l'intermédiaire de la décomposition thermique de $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$.

En conclusion la température de calcination influe sur les propriétés structurales, morphologiques et la composition chimique des nanomatériaux élaborés. L'analyse DRX a permis de vérifier la pureté de ZnO_{420}, et a montré la présence d'une phase supplémentaire des impuretés pour le catalyseur ZnO_{250}. Les analyses Raman et FT-IR ont confirmé d'avantage la présence des impuretés pour le catalyser ZnO_{250} et la pureté de ZnO_{420}.

La petite taille des cristallites pour le ZnO_{420} lui offre une grande surface spécifique (BET) par rapport au ZnO_{250} ce qui signifie une meilleure activité photocatalytique vis-à-vis des polluants. L'analyse EPE est en cohérence avec l'EDX qui montre que le pourcentage d'oxygène est plus élevé que le pourcentage du zinc pour le ZnO_{250}.

4.5.6 Cinétique de la photodégradation des colorants

4.5.6.1 Photolyse

La photolyse des molécules RB19 et DR227 a été étudiée, et les résultats sont illustrés sur la figure (4.9).

Le colorant RB19 (figure 4.9) n'a montré aucune dégradation sous irradiation UV à 302 nm. Cela met en évidence la récalcitrance de la molécule et révèle qu'elle est très stable et que l'irradiation UV ne suffit pas pour la dégrader.

Les mêmes résultats ont été obtenus par Yang *et al.*(2019) avec la même molécule RB19 sous une intensité de lampe de longueur d'onde 400 nm. Khan *et al.*(2015) [39] ont étudié la photolyse de RB19 sous lumière visible, un taux de 10% s'est produit en 90 min, l'auteur signale que les UV ne peuvent pas dégrader cette substance mais qu'il génère des molécules intermédiaires qui pourrait être plus dangereux que les molécules de colorant mères.

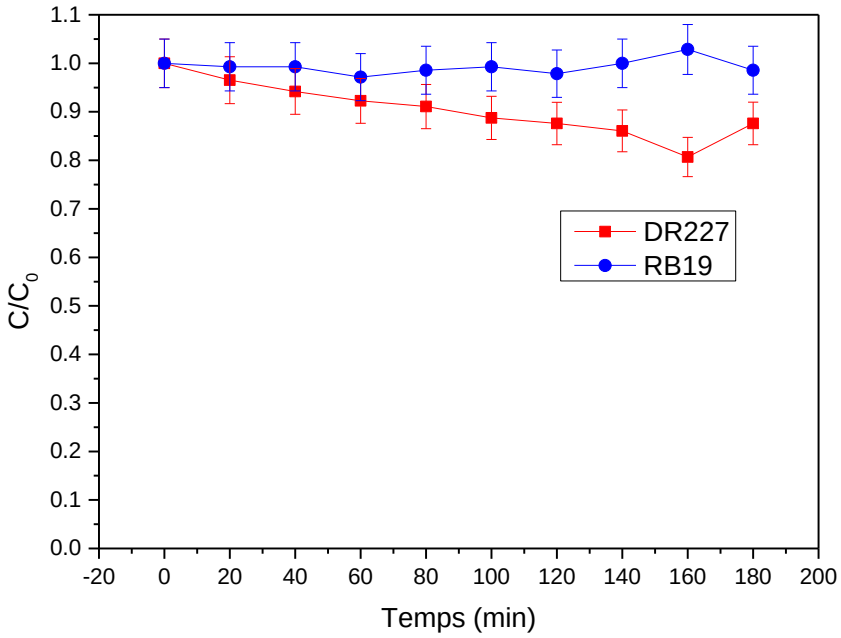


Figure 4. 9: Evolution de la concentration pendant le processus de photolyse (pH = 6.34, T = 19.5 °C, C_0 = 10 mg.L^{-1})

Concernant la molécule de colorant DR227, un faible taux de dégradation ne dépassant pas 12% a été enregistré pendant 3 heures (figure 4. 9), ce qui reflète l'insuffisance de l'irradiation UV seule pour dégrader le colorant DR227.

4.5.6.2 Photocatalyse du colorant RB19

La cinétique de dégradation photocatalytique est précédée par une étape d'adsorption du polluant sur le semi-conducteur ZnO, dans l'obscurité et sous agitation jusqu'à atteindre l'équilibre, la deuxième étape est la dégradation photocatalytique sous irradiation UV. Les cinétiques d'adsorption et de dégradation photocatalytique de la molécule RB19 en présence des matériaux préparés ZnO_{250} et ZnO_{450} sont schématisés sur la (figure 4.10).

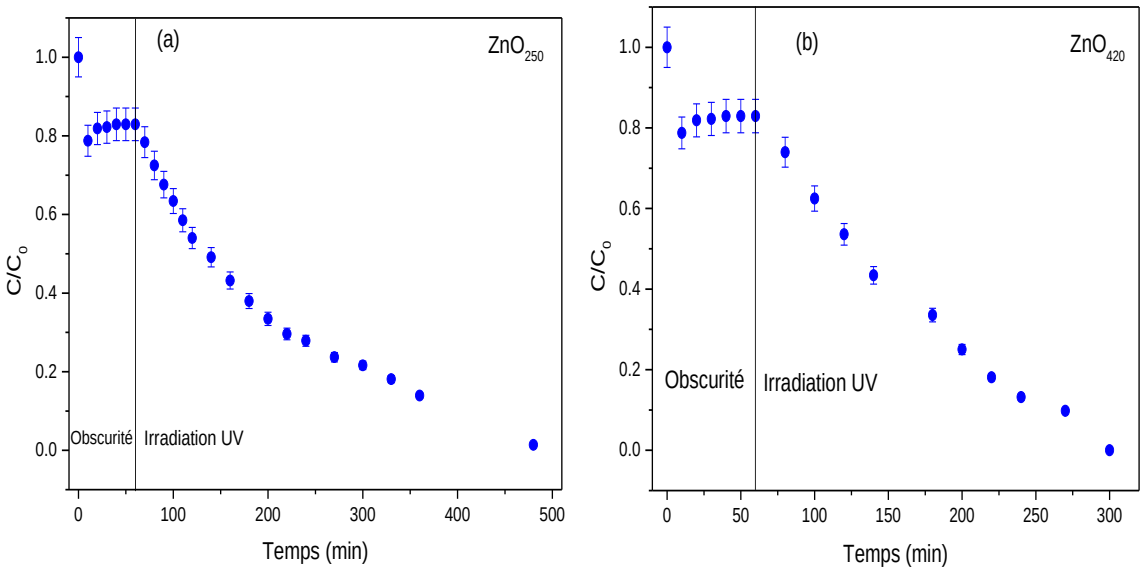


Figure 4. 10: Dégradation de RB19 par photocatalyse (pH = 6.56, T = 19 °C, C_0 = 10 mg.L^{-1},C_{ZnO} = *0.5 g. L*$^{-1}$)

La lecture des résultats de la figure 4.10 révèle que le taux d'adsorption de RB19 est de 20% dans les dix premières minutes de contact pour les deux catalyseurs ZnO_{250} et ZnO_{450}. Fan *et al.*(2019) [40] ont testé l'adsorption de RB19 sur un matériau photocatalytique composite (C) -PDA – Ag– WO3 (c), un taux d'environ 90% après 10 min de réaction a été enregistré. La cause de ce phénomène est que les fibres de cellulose ont une affinité pour les molécules de colorant, et la structure poreuse de la fibre est propice à l'adsorption des molécules de colorant. Ghazalian *et al.*(2016) [41] ont également examiné l'adsorption dans l'obscurité de RB19 sur Ag_3PO4, le résultat montre qu'aucune adsorption n'a été notée durant 45 min. Un taux

d'adsorption négligeable a été observé par Gusmas *et al*.(2019) [42] en 30 min lors de l'expérimentation de la photoactivité de la nouvelle nano-hétérostructure unidimensionnelle, nanoparticules d'anatase25 et les nanotubes de titanate décorés (TiNT @ AnNP) sur un colorant RB19.

La molécule RB19 est complètement dégradée (100% de rendement de dégradation) selon la figure 4.10 (a et b) par photocatalyse en présence des deux ZnO NPs synthétisés. Cependant pour le $ZnO_{450,}$ la réaction de dégradation du colorant RB19 est plus rapide (7h pour le ZnO_{250} contre 4h pour le ZnO_{450}). De nombreux chercheurs ont évalué la photodégradation du colorant RB19: Lin *et al*.(2016) [43] ont enregistré un rendement d'élimination de 95% en utilisant le catalyseur BiVO4 / Bi2WO6 en 120 min sous irradiation visible (λ>420 nm). Maučec *et al*.(2018) [44] ont obtenu 85,9% de dégradation avec le semi-conducteur ZnO-SiO2 en 240 min sous UV(λ=365 nm). Kalikeri *et al*.(2018) [45] ont testé l'efficacité photocatalytique de PANI-TiO2, un taux de 98,4 est atteint en 120 min sous irradiation visible.

L'activité photocatalytique du ZnO synthétisé peut être directement liée aux trous induits par la libération d'électrons (e-) de la bande de valence à la bande de conduction sous éclairage UV. L'électron dans la bande de conduction peut réduire la molécule d'oxygène pour produire un radical superoxyde et les trous générés dans la bande de valence peuvent réagir avec les ions hydroxyle pour former des radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont un agent oxydant puissant conduisant à la conversion des molécules organiques en CO_2 et H_2O. Le schéma réactionnel possible pour la dégradation photocatalytique des colorants organiques en solution aqueuse est donné par les équations 4.2 - 4.6.

- La photo-excitation avec une lumière d'une énergie supérieure à la bande interdite de ZnO, qui favorise le transfert d'un électron, e-, de la bande de valence à la bande de conduction, laisse un vide ou trou électronique, h +, dans la bande de valence, et génère ainsi une paire électron-trou (Éq. 4.2) :

$$ZnO + h\nu \rightarrow h^+ (VB) + e^- (CB) \qquad \text{Éq. 4.2}$$

- Génération d'espèces réactives de l'oxygène telles que $OH^\bullet$et $O_2^\bullet$ - dans l'électron et le trou sont produites par H_2O et O_2à la surface de ZnO (Éqs. 4.3 - 4.5) :

$$h^+ (VB) + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ \qquad \text{Éq. 4.3}$$

$$h^+ (VB) + HO^- \rightarrow OH^\bullet + H^+ \qquad \text{Éq. 4.4}$$

$$e^{-}(VB) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \text{Éq. 4.5}$$

- Attaque de $OH^{\bullet}$ et $O_2^{\bullet -}$ contre les colorants adsorbés et leur minéralisation en CO_2 et H_2O et autres produits de dégradation à travers les différentes voies (Éq. 4.6) :

$OH^{\bullet}$ + polluants organiques → intermédiaires → $CO_2 + H_2O$ + autres produits de dégradation Éq. 4.6

Dans le but de confirmer les résultats déjà obtenus de la caractérisation de ZnO (DRX, FT-IR, RAMAN, EDX) sur la présence des impuretés dans le catalyseur ZnO_{250}, la DCO de la solution de RB19 initiale et traitée par photocatalyse a été mesuré. Afin de vérifier la stabilité des NPs de ZNO_{250}, un échantillon témoin contenant 0.5 $g.L^{-1}$ de ZnO_{250} en solution dans de l'eau osmosée a été soumis à une agitation magnétique à température ambiante pendant 480 min .Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.11.

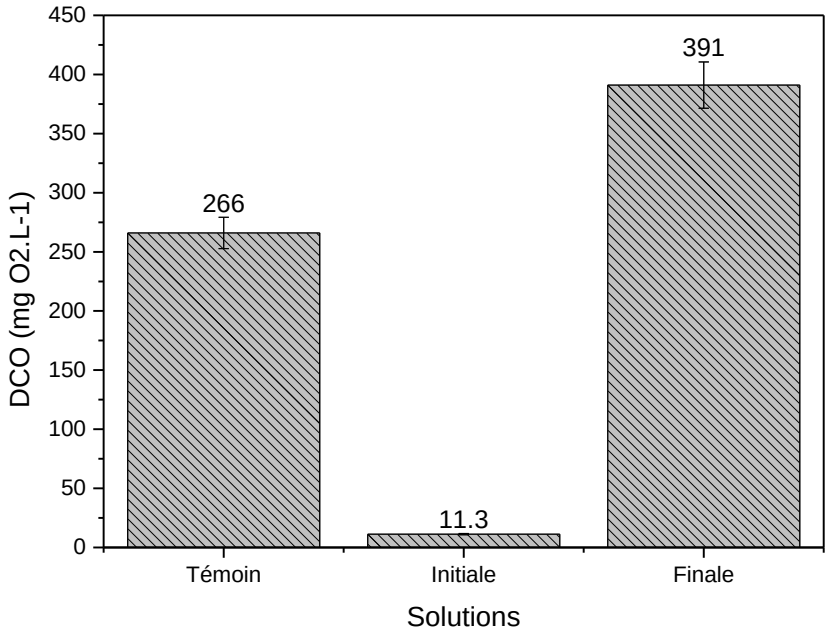


Figure 4. 11: Résultats de la DCO pour la Solution RB19 et le témoin

L'étude de la figure 4.11 montre une augmentation très importante de la DCO après le traitement photocatalytique par ZnO_{250}. Or, nous constatons que la solution témoin présente également une DCO élevée ce qui prouve que c'est ZnO_{250} qui relargue de la matière organique dans la solution et qui induit une augmentation de la DCO.

Sur la base des résultats de la caractérisation des deux matériaux synthétisés, leur activités photocatalytique vis-à-vis la molécules RB19 et les résultats de la DCO, le photocatalyseur ZnO_{420} a été retenu pour effectuer la suite des expériences.

4.5.6.3 Photocatalyse du colorant DR227

Les résultats de l'adsorption de la molécule DR227 sur le semi-conducteur ZnO, révèlent une adsorption moyenne de 43% après une heure de contact (figure 4.12). La figure 4.12 marque une dégradation complète du polluant DR227 par photocatalyse. Notons que le ZnO est devenu rouge après adsorption de la molécule DR227 et a retrouvé sa couleur d'origine à la fin de la réaction de photocatalyse. Bhattacharjee *et al*.(2018) [46] ont obtenu une dégradation complète du colorant RB en utilisant ZnO comme semi-conducteur en 50 min. Ali *et al*.(2016) [47] ont étudié les performances du ZnO (citrate-100) sur la dégradation du colorant RR133. Les catalyseurs préparés ont montré un rendement de dégradation de 89.83% en 5h sous irradiation UV. Rodregues *et al*.(2020) [48] ont réalisé 100% d'élimination du colorant RB19 et 91% du RB 21 pendant 5,8 h dans les effluents réels en utilisant ZnO comme semi-conducteur. Mohammadzadeh *et al*.(2020) [49] ont évalué les performances de ZnO pour la dégradation du MB, un taux de 91% de décoloration a été atteint en 150 min.

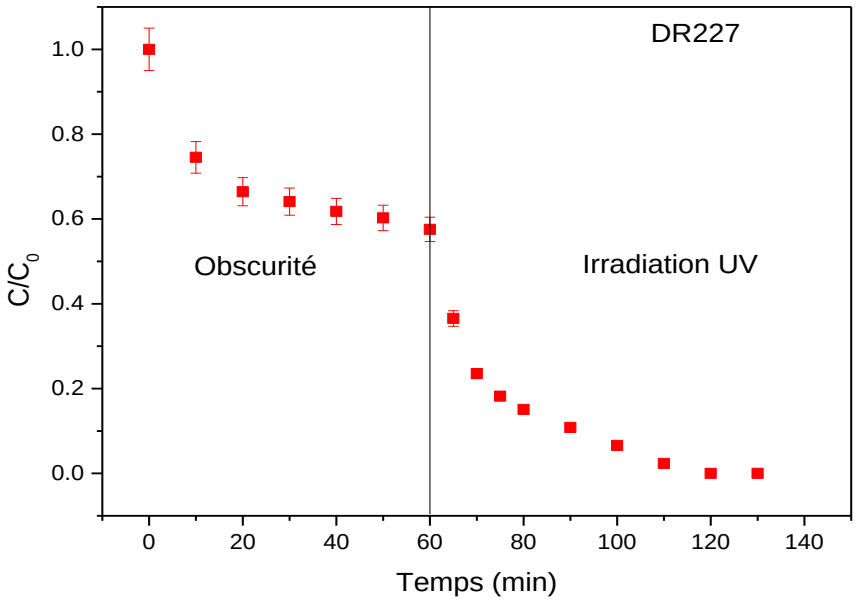


Figure 4. 12: Photodégradation du colorant DR227

(C_0 = 10 mg.L^{-1}, C_{ZnO} = 0.5 g. L^{-1}, pH = 6.54).

En général, dans la littérature, les colorants cationiques ont montré une photodégradation plus élevée. Le taux inférieur de photodégradation pour les colorants anioniques s'explique par la répulsion électrostatique entre les groupements chargés négativement dans les colorants et le squelette du photocatalyseur [50].

Cette étude a révélé une décoloration complète pour les deux colorants anioniques en utilisant ZnO_{420} ce qui met en évidence l'efficacité du catalyseur synthétisé pour la dégradation des colorants anioniques.

Les masses molaires des deux colorants n'étant pas la même : $1.60*10^{-5}$ M et $5.97*10^{-6}$ M pour RB19 et DR227 respectivement, le colorant DR227 présente moins d'espèces chimiques dans la même solution que le colorant RB19 ce qui pourrait expliquer la vitesse de dégradation de cette molécule par rapport à la molécule RB19.

4.5.6.4 Mélange de colorants binaires

Les résultats de la dégradation photocatalytique du mélange binaire sont présentés dans la figure 4.13.

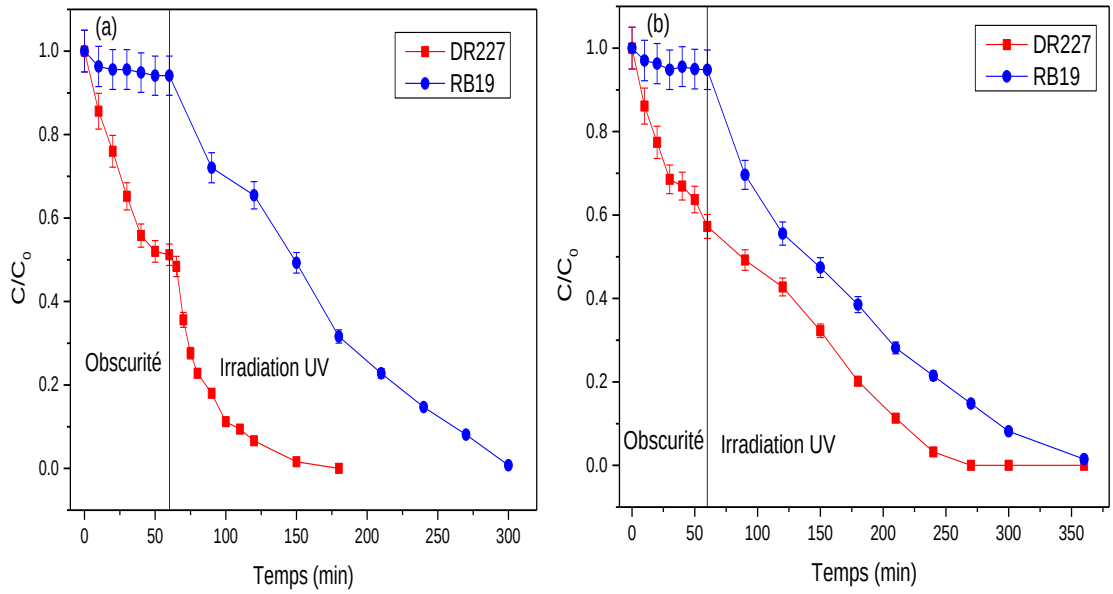


Figure 4. 13: photodégradation du mélange binaire des colorants RB19/DR227. (a) : ($C = 5_{RB19}/5_{DR227}$ mg.L^{-1}, C_{ZnO} = 0,5 g. L^{-1}, pH = 6,48). (b) : ($C_0 = 10_{RB19}/10_{DR227}$ mg.L^{-1}, C_{ZnO} = 0,5 g. L^{-1}, pH = 6,86).

L'analyse de la figure 4.13 montre que la décoloration est complète pour les deux concentrations du mélange. Cela signale l'efficacité et le potentiel de la photocatalyse

hétérogène utilisant le ZnO_{420} synthétisé pour dégrader les colorants organiques. Le système de mélange de colorants binaires n'a pas eu d'impact négatif sur le rendement de la photodégradation par rapport aux colorants traité séparément. Les résultats obtenus sont prometteurs par rapport à d'autres études (tableau 4.1)

Tableau 4. 1: Comparaison des performances de dégradation photocatalytiques de différents mélanges de colorants avec divers photocatalyseurs.

Catalyseur	Concentration de chaque colorant dans le mélange ($mg.L^{-1}$)	Colorant1/ Rendement de dégradation (%)/ Temps de réaction	Colorant2/ Rendement de dégradation (%)/ Temps de réaction	Colorant3/ Rendement de dégradation (%)/ Temps de réction	Références
Graphène hydrosoluble nanosheets (wsGNS)	20	Crystal violet/ 100% en 180 min	Rhodamine B (RhB)/ 100% en 240 min	Blue de Méthylène (MB)/ 100% en 180 min	[51]
ultraviolet+persulphate+hydrogen-peroxide (UV+PS+HPO)	10	Methyl Orange/ 100 % en 300 min	Jaune Eosine (EY)/ 100% en 300 min	/	[52]
Le composite nanofibers (ZnNi1)	3	Rhodamine B/ 59.41% en 180 min	Blue de Méthylène (MB)/ 65.43% en 180 min	/	[53]
xFe_2O_3/*y*BiOCl composites	10	Rhodamine B/ >90% en 30 min	Methyl Orange/ 90% en 30 min	/	[54]
ZnO NPs	5	Bleu Réactif 19/ 100% en 240 min	Rouge Direct 227/ 100% en 120 min	/	Ce travail
	10	BleuRéactif19/ 100% en 300 min	Rouge Direct 227/ 100% en 180 min	/	

Les concentrations initiales des deux colorants RB19 et DR227 adoptées dans ce travail sont comparables et dans la même gamme de concentrations des colorants étudiées dans la littératures scientifique, les rendements photocataltiques obtenus dans cette étude sont en accord avec les résultats trouvés dans les travaux antérieurs.

La nature de la réaction photocatalytique est un processus complexe régi par de nombreux paramètres tels que l'intensité lumineuse, la température, le pH, la concentration du polluant et la charge du catalyseur [55]. En fixant tous les paramètres mentionnés précédemment, la constante cinétique est présentée dans le tableau (4.2).

Tableau 4. 2: Comparaison des constantes de vitesse cinétique K de la photodégradation des colorants en utilisant les deux films de ZnO préparés.

Colorant	Les semi-conducteurs synthétisé	La constante cinétique apparente K (min^{-1})	R^2
Bleu Réactif 19	ZnO_{250}	0.0063	0.997
	ZnO_{420}	0.0094	0.988
Rouge Direct 227	ZnO_{420}	0.060	0.989
Mélange binaire des deux colorants	RB19 ($5_{RB19}/5_{DR227}$ $mg.L^{-1}$)	0.0102	0.980
	DR227($5_{RB19}/5_{DR227}$ $mg.L^{-1}$)	0.0314	0.986
	RB19($10_{RB19}/10_{DR227}$ $mg.L^{-1}$)	0.0106	0.949
	DR227($10_{RB19}/10_{DR227}$ $mg.L^{-1}$)	0.0117	0.905

Etant donnée que le coefficient de corrélation $R^2 > 0.9$, les cinétiques de la photodégradation des deux colorants en solutions individuelles et en mélange binaire obéissent à un modèle cinétique du premier ordre. Le ZnO_{420} a présenté une valeur de constante de cinétique de vitesse supérieure à celle obtenue avec le ZnO_{250} pour la photodégradation du colorant RB19. Ceci pourrait être expliqué par la présence des impuretés et des résidus de la réaction de la

calcination pour le ZnO_{250} ce qui a impacté la vitesse de la dégradation. Les valeurs de la constante cinétique apparente K_{app} du colorant DR227 sont supérieures à celle du colorant RB19 en utilisant le catalyseur ZnO_{420}, ceci pourrait être attribué au fait que la concentration molaire du colorant DR227 est inférieure à celle du colorant RB19 ce qui favorise l'augmentation de la vitesse de dégradation de DR227.

En conclusion, la température de calcination n'influe pas uniquement sur les propriétés structurales, morphologique et de la composition chimique des deux matériaux synthétisés, mais elle influe également sur la performance catalytique vis-à-vis les polluants cibles, le catalyseur synthétisé à 250 °C a entrainé une cinétique de réaction plus lente que le catalyseur synthétisé à 420 °C.

4.6 Etude de biodégradabilité

La biodégradabilité a été évaluée sur la base du rapport DBO5 / DCO (biodégradable (> 0.6), partiellement biodégradable (0.4-0.6) et non biodégradable (<0.4)) [56] les résultats de biodégradabilité sont présentés dans le tableau (4.3).

Tableau 4. 3: Biodégradabilité des systèmes étudiés (ZnO_{420}=0.5 $g.L^{-1}$, t=240min)

	DR227 10 $mg.L^{-1}$	RB19 10 $mg.L^{-1}$	Mélange binaire $5_{RB19}/5_{DR227}$ ($mg.L^{-1}$)	Mélange binaire $10_{RB19}/10_{DR227}$ ($mg.L^{-1}$)
DBO_5/DCO initial	0.12	0.05	0.05	0.00
DBO_5/DCO final	0.91	0.78	0.87	0.79

D'après le tableau (4.3), nous remarquons une augmentation de la biodégradabilité des solutions de colorants RB19 et DR227 dans les deux systèmes uniques et en mélange binaire. Cela est dû à la décomposition rapide des polluants cibles en molécules intermédiaires facilement biodégradables. De nombreux rapports soulignent l'importance des tests de biodégradabilité après traitement photocatalytique, Samarghandi *et al*.(2020) [56] ont étudié la biodégradabilité du colorant rouge acide 14 (AR14) avant et après photodégradation en utilisant du fer nano zérovalent (nZVI) comme photocatalyseur, les échantillons ont été étudiés

pour des concentrations initiales en colorant de 100 $mg.L^{-1}$. Le rapport DBO_5 / DCO initiale était <0.1 suggérant que le composé organique est biologiquement réfractaire. Au fur et à mesure que le temps de réaction augmentait de 30 à 60 min, le rapport DBO_5 / DCO dans l'effluent UV / $S_2O_8^{2-}$ / nZVI augmentait de 0,19 à 0,63, alors qu'il est passé de 0,28 à 0,74 dans l'effluent UV / H2O2 / nZVI. Ce résultat démontre clairement que les deux procédés d'oxydation avancée(AOP) sont capables d'améliorer la biodégradabilité du colorant AR14. Shokoohi *et al*.(2019) [57] ont étudié les performances d'un procédés d'ozonation catalysée par O_3 / H_2O_2 / Zr-ponce (Zr-ponce : ZrO2 supporté sur la pierre ponce) dans le traitement d'une eau usée de l'industrie textile, après procédé photocatalytique, le rapport BOD_5 / DCO a augmenté de 0,08 à 0,56 après 150 minutes de temps de réaction. Almasi *et al*.(2020) [58] ont investi dans l'utilisation de deux procédés d'oxydation avancés, le premier : une lampe à vapeur de mercure à basse pression activée par des procédés d'oxydation à base de persulfate de sodium comme oxydant(UV / SPS), et le deuxième c'est le procédé Fenton, pour évaluer la dégradation de la céphalexine (CPX) en solution aqueuse, l'étude a révélé que le rapport DBO_5 / DCO varie de zéro à 0,4 pour UV / SPS et 0,45 pour Fenton.

4.7 Etude de la Phytotoxicité

La phytotoxicité est un paramètre important à prendre en compte lors de la dégradation des molécules récalcitrantes. Elle nous informe sur la toxicité de la molécule mère et de ses sous-produits ainsi que les menaces que ces molécules ont sur l'environnement. Sur la base des valeurs IG, les composés (et sous-produits) peuvent être classés en trois catégories: (1) phytotoxicité élevée lorsque l'IG est inférieur à 50%, (2) phytotoxicité modérée lorsque 50% <IG <80%, et (3) absence de phytotoxicité lorsque la valeur IG est supérieure à 80% [59].

Sur la figure 4.14, nous pouvons voir que toutes les solutions de colorants initiales sont non phytotoxiques pour les graines de Cresson. Cependant l'utilisation de ZnO_{250} comme photocatalyseur pour la dégradation de RB19 a fortement inhibé la germination des graines. En effet, la présence d'acétate de zinc basique (intermédiaire de la décomposition thermique de l'acétate de zinc) pourrait être la raison qui a engendré une phytotoxicité importante dans la solution de RB19 traitée, les graines de Cresson ont germé mais elles n'ont pas poussé, ce qui souligne l'importance du choix de la température appropriée pour la synthèse des catalyseurs.

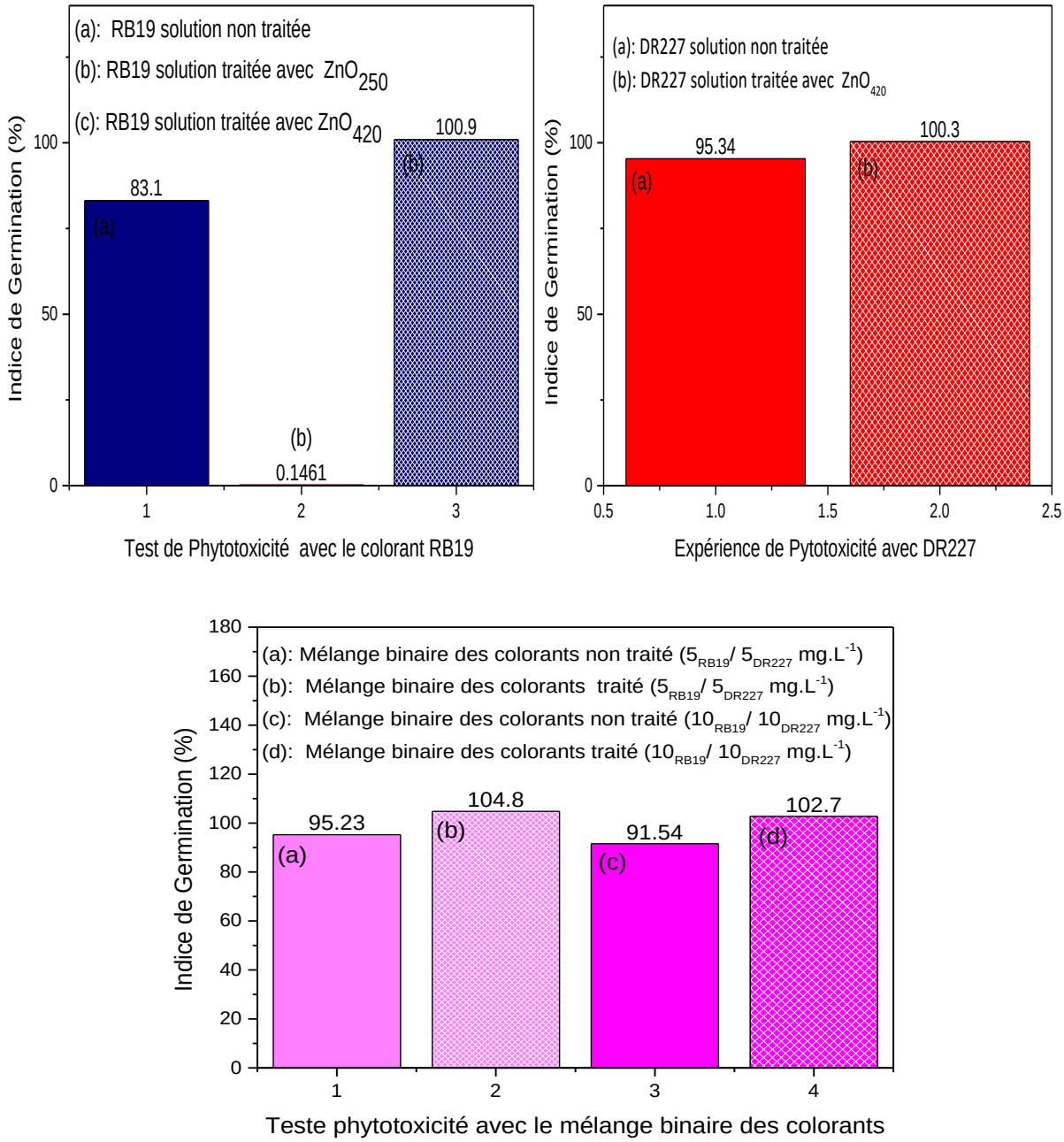


Figure 4. 14: Test de phytotoxicité de germination avant et après traitement photocatalytique.

Par contre, lors de l'utilisation de ZnO_{420} comme photocatalyseur pour la dégradation de RB19, DR227 et de leur mélange binaire en 300, 120 et 360 min de traitement respectivement, les graines de Cresson ont germé et ont bien poussé. Cela signifie que tous les sous-produits de la réaction obtenus avec ZnO_{420} ne sont pas phytotoxiques pour la germination des graines de cresson.

Les résultats présentés dans cette étude sont en accord avec ceux retrouvés dans la littérature, Baptisttella *et al*. (2020) [60] ont examiné la dégradation photo-Fenton hétérogène du bleu de

méthylène (MB), du noir réactif 5 (RB) et du bleu acide 80 (AB) à l'aide de nanocomposite d'oxyde de graphène Fe_3O_4 magnétique (Fe_3O_4-GO) et ont étudié leur phytotoxicité à travers les graines de concombre. Les résultats ont indiqué que les solutions de colorant après dégradation entraînaient une croissance moindre de la taille des racines par rapport aux solutions de colorant initiales respectives. Ce résultat était attribué à la formation d'intermédiaires toxiques pendant le processus photocatalytique. Les effets phytotoxiques des effluents des huileries de palme (POME) contre la germination des graines de *Vignaradiata* et *Vignaunguiculata* ont été étudiés par Sin *et al.*(2020) [61], la solution de POME non traitée a fortement inhibé la germination de *Vignaradiata* et *Vignaunguiculata*. Cependant, les niveaux de phytotoxicité ont diminué de manière significative lorsque les deux graines ont été exposées à la solution de POME traitée par photocatalyse.

4.8 Étude des effets de la cytotoxicité des solutions de colorants purs et traitées photocatalytiquement sur lignée cellulaire de macrophages murins bruts

Plusieurs essais biologiques in vitro pour la détermination du potentiel cytotoxique et génotoxique des échantillons des eaux usées ont été proposés en utilisant des organismes procaryotes, comme le test d'Ames ou le chromotest SOS. Cependant, ces essais biologiques ne sont pas en mesure d'évaluer tous les effets possibles sur les organismes eucaryotes. Le test MTT est un protocole bien connu et largement accepté dans la toxicologie pour étudier la réponse cellulaire au toxique, il peut fournir des informations sur la mort cellulaire, la survie et les activités métaboliques [6,62].

Les résultats de toxicité des molécules cibles (non traitées et traitées) après 48h sur les cellules immunitaires (Raw) sont présentés sur la Figure 4.15. En cas de lignée cellulaire immunitaire (brute), le RB19 non traité a montré (40 %) de toxicité alors que la solution non traitée de DR227 a présenté une toxicité modérée (90,1 %). La solution traitée de RB19 avec ZnO_{250} a montré une toxicité très élevée (viabilité des cellules incubées 1,3%). Cette toxicité a été considérablement réduite avec le traitement photocatalytique de RB19 avec ZnO_{420} (viabilité des cellules incubées 114,4%). La solution de DR227 traitée à l'aide de ZnO_{420} a montré une augmentation de la viabilité des cellules (viabilité des cellules incubées 106 %). Etant donné que les sous-produits de dégradation de la molécule RB19 ne sont pas toxiques dans le cas de ZnO_{420}, la toxicité de la solution RB19 traitée en utilisant le catalyseurs ZnO_{250} est due aux impuretés que contient ce dernier. En effet, les résultats des essais de cytotoxicité réalisés avec

les cellules intestinales (caco-2) après 72 h d'incubation viennent conforter ceux obtenus avec les cellules immunitaire (Raw) (figue 4.15), La solution de RB19 traitée avec ZnO_{250} présente une toxicité élevée (8.6%) supérieur à la solution initiale. D'autre part, la solution DR227 ne présente pas de toxicité avant traitement et la viabilité des cellules a augmenté après traitement avec ZnO_{420}.

Les résultats soulignent que le ZnO_{420} peut être utilisé pour éliminer efficacement la toxicité des deux polluants.

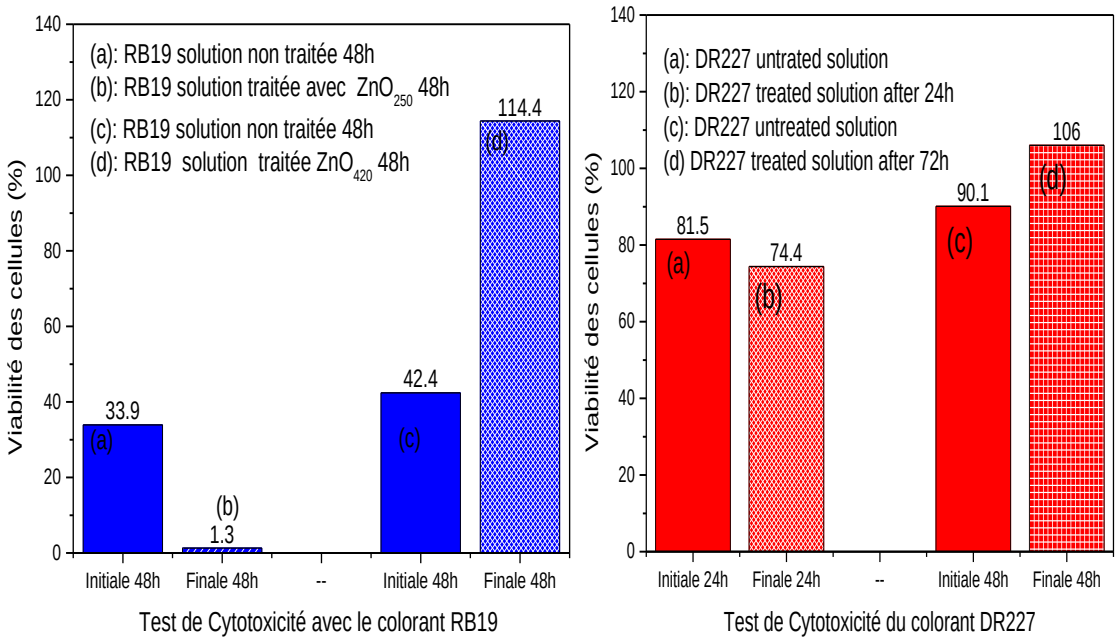


Figure 4. 15: Tests de cytotoxicité des colorants étudiés en solution unique avant et après dégradation photocatalytique.

Xia *et al*. (2020) [63] ont évalué la toxicité de la tétracycline et de ses produits de dégradation après le processus photocatalytique par *E.colie* utilisant ZnS-SnS2 comme photocatalyseur. Par rapport au témoin à blanc, la croissance d'*E. coli* dans le milieu de culture liquide contenant de la tétracycline a été sérieusement inhibée, indiquant la forte cytotoxicité de la tétracycline. La cytotoxicité de la solution de tétracycline peut être réduite considérablement par photocatalyse, mais la toxicité des produits de dégradation ne peut pas être éliminée en raison de la formation de produits intermédiaires stables.

Yaghmaeiana *et al*. (2017) [64] ont étudié la toxicité de l'acétaminophène (ACT) dans le processus d'ozonation catalytique (COP), avec l'utilisation des nanoparticules de MgO modifiées (m-MgO) comme catalyseur. La cytotoxicité de la solution ACT initiale et traitée au

COP a été évaluée à l'aide de cellules du rein embryonnaire humain (HEK) cultivées. Les résultats ont indiqué que le traitement de la solution ACT en appliquant le procédé m-MgO/O3 dans des conditions expérimentales optimales augmentait considérablement la viabilité des cellules HEK par rapport à la solution ACT initiale (non traitée), confirmant ainsi l'efficacité du procédé d'oxydation et de détoxification de l'ACT comme modèle de contaminants émergents dans l'eau contaminée.

Intarasuwan*et al*. (2017) ont étudié la dégradation photocatalytique des colorants bleus de méthylène et de l'orange réactif en solutions aqueuses en utilisant ZnO comme semi-conducteur. La cytotoxicité des solutions de colorants après photocatalyse a également été testées en utilisant des cellules de fibroblastes de souris L929. La solution de bleu de méthylène traitée a montré une cytotoxicité inférieure à celle de la solution non traitée. Cependant, cette méthode n'a probablement pas été efficace avec le colorant ionique orange réactif car il y avait une force répulsive entre les charges négatives de l'orange réactif et de la membrane cellulaire des cellules L929 [65].

La température de calcination pour la préparation des NPs de ZnO, joue un rôle très important dans la toxicité des sous-produits de la réaction. Tous les tests de toxicité (phytotoxicité et cytotoxicité) réalisés dans cette étude ont montré que les sous-produits de dégradation issus de l'utilisation du catalyseur synthétisé à 250 °C sont fortement toxiques, cette toxicité a été éliminée en utilisant le catalyseur synthétisé à une température adéquate 420 °C.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé ZnO NPs sous deux températures de calcination (250 et 420 ° C) à savoir ZnO_{250} ZnO_{420} par la méthode de calcination en une étape. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par DRX, FTIR, SEM, TEM, RAMAN, EPS, XPS et BET pour déterminer toutes leurs propriétés morphologiques et structurales. Des informations concernant la pureté des matériaux et les défauts qu'ils contiennent et qui pourraient avoir un impact sur la dégradation photocatalytique ont été aussi collectées. La DRX a montré un mélange de phases pour ZnO_{250} (ZnO + l'acétate de zinc basique $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$) et a confirmé la pureté de ZnO_{420}. La taille des cristallites est beaucoup plus faible pour ZnO_{420}. Deux colorants textiles ont été sélectionnés pour évaluer les performances d'adsorption et l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés. Les deux matériaux ont donné une décoloration

complète, mais la dégradation photocatalytique de RB19 en utilisant ZnO_{250} a montré une toxicité et une phytotoxicité élevée vers les graines de Cresson, cette toxicité s'explique pourrait être dûe à la présence de l'acétate de zinc basique. En se basant sur les propriétés structurales, morphologique et de composition chimique, l'activité photocatalytique et les résultats de la DCO de la molécule RB19, le ZnO_{420} a été utilisé pour la suite des expériences. D'autre part, la performance photocatalytique de ZnO_{420} pour la dégradation des colorants dans les systèmes mélange binaire sont similaires à celles des systèmes unique (100 % de rendement). Les constantes cinétiques de vitesse de la réaction de dégradation obéissent au modèle du premier ordre pour toutes les expériences réalisées avec RB19, DR227 et le mélange RB19+DR227 en 300, 120 et 360 min respectivement. Le test de phytotoxicité n'a montré aucune phytotoxicité pour les deux colorants étudiés et les solutions traitées. Les résultats de cytotoxicité ont montré une toxicité aigüe pour la solution RB19 traitée par ZnO_{250}, cette toxicité a été éliminé en utilisant ZnO_{420}.

Afin de faciliter la récupération et la réutilisation du catalyseur, la fixation de ZnO sur des substrats de verre est envisagé dans le prochains chapitre, tout en étudiant la caractérisation des matériaux élaboré, leurs performances photocatalytiques et la phytotoxicité des sous-produits générés lors des réactions de dégradation.

Références

[1] R. Arshad, T.H. Bokhari, K.K. Khosa, I.A. Bhatti, M. Munir, M. Iqbal, D.N. Iqbal, M.I. Khan, M. Iqbal, A. Nazir, Gamma radiation induced degradation of anthraquinone Reactive Blue-19 dye using hydrogen peroxide as oxidizing agent, Radiat. Phys. Chem. 168 (2020) 108637. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108637.

[2] L.E. Gray, J.S. Ostby, R.J. Kavlock, R. Marshall, Gonadal effects of fetal exposure to the azo dye Congo red in mice: Infertility in female but not male offspring, Toxicol. Sci. 19 (1992) 411–422. https://doi.org/10.1093/toxsci/19.3.411.

[3] A. Nawaz, A. Khan, N. Ali, N. Ali, M. Bilal, Fabrication and characterization of new ternary ferrites-chitosan nanocomposite for solar-light driven photocatalytic degradation of a model textile dye, Environ. Technol. Innov. 20 (2020) 101079. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101079.

[4] M. Noreen, M. Shahid, M. Iqbal, J. Nisar, M. Abbas, Measurement of cytotoxicity and heavy metal load in drains water receiving textile effluents and drinking water in vicinity of drains, Meas. J. Int. Meas. Confed. 109 (2017) 88–99. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.05.030.

[5] C. Belpaire, T. Reyns, C. Geeraerts, J. Van Loco, Toxic textile dyes accumulate in wild European eel Anguilla anguilla, Chemosphere. 138 (2015) 784–791. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.007.

[6] R. Alam, F.C. Ardiati, N.N. Solihat, M.B. Alam, S.H. Lee, D.H.Y. Yanto, T. Watanabe, S. Kim, Biodegradation and metabolic pathway of anthraquinone dyes by Trametes hirsuta D7 immobilized in light expanded clay aggregate and cytotoxicity assessment, J. Hazard. Mater. (2020) 124176. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124176.

[7] H. Arshad, M. Imran, M. Ashraf, Toxic effects of Red-S3B dye on soil microbial activities, wheat yield, and their alleviation by pressmud application, Ecotoxicol. Environ. Saf. 204 (2020) 111030. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111030.

[8] N.K. Nga, N.T. Thuy Chau, P.H. Viet, Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution, J. Sci. Adv. Mater. Devices. 5 (2020) 65–72. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.009.

[9] Y. Xue, Q. Chang, X. Hu, J. Cai, H. Yang, A simple strategy for selective photocatalysis degradation of organic dyes through selective adsorption enrichment by using a complex film of CdS and carboxylmethyl starch, J. Environ. Manage. 274 (2020) 111184. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111184.

[10] A.G. Oliveira, J. de L. Andrade, M.C. Montanha, S.M. Lima, L.H. da C. Andrade, A.A. Winkler Hechenleitner, E.A.G. Pineda, D.M.F. de Oliveira, Decontamination and disinfection of wastewater by photocatalysis under UV/visible light using nano-catalysts based on Ca-doped ZnO, J. Environ. Manage. 240 (2019) 485–493. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.124.

[11] P.S. Basavarajappa, S.B. Patil, N. Ganganagappa, K.R. Reddy, A. V. Raghu, C.V. Reddy, Recent progress in metal-doped TiO2, non-metal doped/codoped TiO2 and TiO2 nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 7764–7778. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.

[12] R.G. Saratale, G.S. Ghodake, S.K. Shinde, S.K. Cho, G.D. Saratale, A. Pugazhendhi,

R.N. Bharagava, Photocatalytic activity of CuO/Cu(OH)2 nanostructures in the degradation of Reactive Green 19A and textile effluent, phytotoxicity studies and their biogenic properties (antibacterial and anticancer), J. Environ. Manage. 223 (2018) 1086–1097. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.072.

[13] G.K. Weldegebrieal, Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review, Inorg. Chem. Commun. 120 (2020) 108140. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108140.

[14] G.S. Arcanjo, A.H. Mounteer, C.R. Bellato, L.M.M. da Silva, S.H. Brant Dias, P.R. da Silva, Heterogeneous photocatalysis using TiO2 modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent, J. Environ. Manage. 211 (2018) 154–163. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.033.

[15] P.C. Genázio Pereira, R.V. Reimão, T. Pavesi, E.M. Saggioro, J.C. Moreira, F. Veríssimo Correia, Lethal and sub-lethal evaluation of Indigo Carmine dye and byproducts after TiO2 photocatalysis in the immune system of Eisenia andrei earthworms, Ecotoxicol. Environ. Saf. 143 (2017) 275–282. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.043.

[16] V. Vaiano, O. Sacco, G. Libralato, G. Lofrano, A. Siciliano, F. Carraturo, M. Guida, M. Carotenuto, Degradation of anionic azo dyes in aqueous solution using a continuous flow photocatalytic packed-bed reactor: Influence of water matrix and toxicity evaluation, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104549. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104549.

[17] B.L. Alderete, J. da Silva, R. Godoi, F.R. da Silva, S.R. Taffarel, L.P. da Silva, A.L.H. Garcia, H.M. Júnior, H.L.N. de Amorim, J.N. Picada, Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after Advanced Oxidation Process treatment, Chemosphere. 263 (2021). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128291.

[18] M.R. Parra, F.Z. Haque, Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, J. Mater. Res. Technol. 3 (2014) 363–369. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001.

[19] B. Selvaraj, J.B. Balaguru Rayappan, K. Jayanth Babu, Influence of calcination temperature on the growth of electrospun multi-junction ZnO nanowires: A room temperature ammonia sensor, Mater. Sci. Semicond. Process. 112 (2020) 105006. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105006.

[20] S. Cherif, H. Yazid, G. Rekhila, Z. Sadaoui, M. Trari, Optik The optical and photo-electrochemical characterization of nano-ZnO particles and its application to degradation of Reactive Blue 19 under solar light, Optik (Stuttg). 238 (2021) 166751. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166751.

[21] C.H. Nguyen, R.S. Juang, Efficient removal of cationic dyes from water by a combined adsorption-photocatalysis process using platinum-doped titanate nanomaterials, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 99 (2019) 166–179. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.03.017.

[22] G.G. Miranda, R.L. de Sousa e Silva, H.V. dos Santos Pessoni, A. Franco, Raman spectroscopy study of Ga-doped ZnO ceramics: An estimative of the structural disorder degree, Phys. B Condens. Matter. 606 (2021) 412726. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412726.

[23] R.L. de S. e. Silva, A. Franco, Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics, Mater. Sci. Semicond. Process. 119 (2020) 105227.

https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105227.

[24] S. Sofiane, S. Mounir, Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation and sensitive detection of zinc oxide nanorods (ZnO Nrds) deposited on silver nanoparticles (Ag NPs) substrate, Mater. Lett. 254 (2019) 112–115. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.023.

[25] B.S. Mwankemwa, F.J. Nambala, F. Kyeyune, T.T. Hlatshwayo, J.M. Nel, M. Diale, Influence of ammonia concentration on the microstructure, electrical and raman properties of low temperature chemical bath deposited ZnO nanorods, Mater. Sci. Semicond. Process. 71 (2017) 209–216. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.005.

[26] Y.W. Tseng, F.Y. Hung, T.S. Lui, S.J. Chang, Structural and Raman properties of silver-doped ZnO nanorod arrays using electrically induced crystallization process, Mater. Res. Bull. 64 (2015) 274–278. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.053.

[27] S. Horzum, F. Iyikanat, R.T. Senger, C. Çelebi, M. Sbeta, A. Yildiz, T. Serin, Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations, J. Mol. Struct. 1180 (2019) 505–511. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.064.

[28] B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, L. Zhang, The vibrational properties of one-dimensional ZnO:Ce nanostructures, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 416–418. https://doi.org/10.1063/1.1639131.

[29] M. Gharagozlou, S. Naghibi, Sensitization of ZnO nanoparticle by vitamin B12: Investigation of microstructure, FTIR and optical properties, Mater. Res. Bull. 84 (2016) 71–78. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.07.029.

[30] M.H. Habibi, M.H. Rahmati, Fabrication and characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 133 (2014) 13–18. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.110.

[31] L.P.P. Ha, T.H.T. Vinh, N.T.B. Thuy, C.M. Thi, P. Van Viet, Visible-light-driven photocatalysis of anisotropic silver nanoparticles decorated on ZnO nanorods: Synthesis and characterizations, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105103. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105103.

[32] R.R. Kumar, T. Murugesan, T.W. Chang, H.N. Lin, Defect controlled adsorption/desorption kinetics of ZnO nanorods for UV-activated NO2 gas sensing at room temperature, Mater. Lett. 287 (2021) 129257. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129257.

[33] R.S. Kammel, R.S. Sabry, Effects of the aspect ratio of ZnO nanorods on the performance of piezoelectric nanogenerators, J. Sci. Adv. Mater. Devices. 4 (2019) 420–424. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.08.002.

[34] Z. Golshan Bafghi, N. Manavizadeh, Low power ZnO nanorod-based ultraviolet photodetector: Effect of alcoholic growth precursor, Opt. Laser Technol. 129 (2020). https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106310.

[35] A. Zatirostami, Fabrication of dye-sensitized solar cells based on the composite TiO2 nanoparticles/ZnO nanorods: Investigating the role of photoanode porosity, Mater. Today Commun. 26 (2021) 102033. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102033.

[36] E. Cerrato, M.C. Paganini, E. Giamello, Photoactivity under visible light of defective ZnO investigated by EPR spectroscopy and photoluminescence, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 397 (2020) 112531. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112531.

[37] V.N. Krasil'nikov, T. V. Dyachkova, A.P. Tyutyunnik, O.I. Gyrdasova, M.A.

Melkozerova, I. V. Baklanova, Y.A. Perevozchikova, S.M. Emelyanova, H.W. Weber, V. V. Marchenkov, Magnetic and optical properties as well as EPR studies of polycrystalline ZnO synthesized from different precursors, Mater. Res. Bull. 97 (2018) 553–559. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.061.

[38] G. Ahmed, M. Hanif, K. Mahmood, R. Yao, H. Ning, D. Jiao, M. Wu, J. Khan, Z. Liu, Lattice defects of ZnO and hybrids with GO: Characterization, EPR and optoelectronic properties, AIP Adv. 8 (2018). https://doi.org/10.1063/1.5011356.

[39] W.Z. Khan, I. Najeeb, M. Tuiyebayeva, Z. Makhtayeva, Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor, Process Saf. Environ. Prot. 94 (2015) 479–486. https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.10.007.

[40] J. Fan, D. Yu, W. Wang, B. Liu, The self-assembly and formation mechanism of regenerated cellulose films for photocatalytic degradation of C.I. Reactive Blue 19, Cellulose. 26 (2019) 3955–3972. https://doi.org/10.1007/s10570-019-02350-y.

[41] E. Ghazalian, N. Ghasemi, A.R. Amani-Ghadim, Effect of gadollunium doping on visible light photocatalytic performance of Ag3PO4: Evaluation of activity in degradation of an anthraquinone dye and mechanism study, J. Mol. Catal. A Chem. 426 (2017) 257–270. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.026.

[42] S.B.S. Gusmão, A. Ghosh, T.M.F. Marques, L.H.S. Vieira, O.P. Ferreira, E.C. Silva-Filho, A.O. Lobo, J.A. Osajima, B.C. Viana, Titanate-based one-dimensional nano-heterostructure: Study of hydrothermal reaction parameters for improved photocatalytic application, Solid State Sci. 98 (2019) 106043. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106043.

[43] L. Lin, D. Yu, W. Wang, P. Gao, K. Bu, B. Liu, Preparation of BiVO4/Bi2WO6/multi-walled carbon nanotube nanocomposites for enchaning photocatalytic performance, Mater. Lett. 185 (2016) 507–510. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.063.

[44] D. Maučec, A. Šuligoj, A. Ristić, G. Dražić, A. Pintar, N.N. Tušar, Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH, Catal. Today. 310 (2018) 32–41. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061.

[45] S. Kalikeri, N. Kamath, D.J. Gadgil, V. Shetty Kodialbail, Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO2 nanocomposite: a comparative study with solar and UV photocatalysis, Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 3731–3744. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0663-1.

[46] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, α-Amino acid assisted facile synthesis of two-dimensional ZnO nanotriangles for removal of noxious pollutants from water phase, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 4970–4979. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.024.

[47] L.I. Ali, S.A. El-Molla, M.M. Ibrahim, H.R. Mahmoud, M.A. Naghmash, Effect of preparation methods and optical band gap of ZnO nanomaterials on photodegradation studies, Opt. Mater. (Amst). 58 (2016) 484–490. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.034.

[48] J. Rodrigues, T. Hatami, J.M. Rosa, E.B. Tambourgi, L.H.I. Mei, Photocatalytic degradation using ZnO for the treatment of RB 19 and RB 21 dyes in industrial effluents and mathematical modeling of the process, Chem. Eng. Res. Des. 153 (2020) 294–305. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.021.

[49] A. Mohammadzadeh, M. Khoshghadam-Pireyousefan, B. Shokrianfard-Ravasjan, M. Azadbeh, H. Rashedi, M. Dibazar, A. Mostafaei, Synergetic photocatalytic effect of high purity ZnO pod shaped nanostructures with H2O2 on methylene blue dye degradation,

J. Alloys Compd. 845 (2020) 156333. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156333.

[50] G. Afreen, M. Shoeb, S. Upadhyayula, Effectiveness of reactive oxygen species generated from rGO/CdS QD heterostructure for photodegradation and disinfection of pollutants in waste water, Mater. Sci. Eng. C. 108 (2020) 110372. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110372.

[51] Gunture, A. Singh, A. Bhati, P. Khare, K.M. Tripathi, S.K. Sonkar, Soluble Graphene Nanosheets for the Sunlight-Induced Photodegradation of the Mixture of Dyes and its Environmental Assessment, Sci. Rep. 9 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1038/s41598-019-38717-1.

[52] M. S.v., B.K. Tripathy, M. Kumar, S. Pramod, Simultaneous degradation of anionic and cationic dyes from multi-dye systems using falling film photoreactor: Performance evaluation, kinetic and toxicity analysis, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104486. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104486.

[53] M.M. Sabzehmeidani, H. Karimi, M. Ghaedi, Electrospinning preparation of NiO/ZnO composite nanofibers for photodegradation of binary mixture of rhodamine B and methylene blue in aqueous solution: Central composite optimization, Appl. Organomet. Chem. 32 (2018) 1–15. https://doi.org/10.1002/aoc.4335.

[54] N. Li, X. Hua, K. Wang, J. Yujian Jin, I. Xu, C. Mindong, F. Teng, In situ synthesis of uniform Fe2O3/BiOCl p/n heterojunction and the improved photodegradation properties for mixture dyes, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. (2014) 1772.

[55] D. Ariyanti, M. Maillot, W. Gao, Photo-assisted degradation of dyes in a binary system using TiO2 under simulated solar radiation, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 539–548. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.031.

[56] M.R. Samarghandi, A. Dargahi, H. Zolghadr Nasab, E. Ghahramani, S. Salehi, Degradation of azo dye Acid Red 14 (AR14) from aqueous solution using H2O2/nZVI and S2O82–/nZVI processes in the presence of UV irradiation, Water Environ. Res. 92 (2020) 1173–1183. https://doi.org/10.1002/wer.1312.

[57] R. Shokoohi, M. Salari, R. Safari, H. Zolghadr Nasab, S. Shanehsaz, Modelling and optimisation of catalytic ozonation process assisted by ZrO2-pumice/H2O2 in the degradation of Rhodamine B dye from aqueous environment, Int. J. Environ. Anal. Chem. 00 (2020) 1–25. https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1704748.

[58] A. Almasi, R. Esmaeilpoor, H. Hoseini, V. Abtin, M. Mohammadi, Photocatalytic degradation of cephalexin by UV activated persulfate and Fenton in synthetic wastewater: optimization, kinetic study, reaction pathway and intermediate products, J. Environ. Heal. Sci. Eng. 18 (2020) 1359–1373. https://doi.org/10.1007/s40201-020-00553-1.

[59] H. Zeghioud, N. Khellaf, A. Amrane, H. Djelal, M. Bouhelassa, A.A. Assadi, S. Rtimi, Combining photocatalytic process and biological treatment for Reactive Green 12 degradation: optimization, mineralization, and phytotoxicity with seed germination, Environ. Sci. Pollut. Res. (2020) 1–10. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1.

[60] A.M.S. Baptisttella, C.M.B. de Araujo, M.P. da Silva, G.F.O. do Nascimento, G.R.B. da Costa, B.F. do Nascimento, M.G. Ghislandi, M.A. da Motta Sobrinho, Magnetic Fe3O4-graphene oxide nanocomposite–synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water, Sep. Sci. Technol. 56 (2021) 425–438. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1716011.

[61] J.C. Sin, C.A. Lim, S.M. Lam, H. Zeng, H. Lin, H. Li, A.R. Mohamed, Fabrication of novel visible light-driven Nd-doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic performance for palm oil mill effluent degradation and Escherichia coli inactivation, J.

Phys. Chem. Solids. 140 (2020) 109382. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109382.

[62] I. Haq, A. Raj, Markandeya, Biodegradation of Azure-B dye by Serratia liquefaciens and its validation by phytotoxicity, genotoxicity and cytotoxicity studies, Elsevier Ltd, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.153.

[63] B. Xia, F. Deng, S. Zhang, L. Hua, X. Luo, M. Ao, Design and synthesis of robust Z-scheme ZnS-SnS2 n-n heterojunctions for highly efficient degradation of pharmaceutical pollutants: Performance, valence/conduction band offset photocatalytic mechanisms and toxicity evaluation, J. Hazard. Mater. 392 (2020) 122345. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122345.

[64] K. Yaghmaeian, G. Moussavi, A. Mashayekh-Salehi, A. Mohseni-Bandpei, M. Satari, Oxidation of acetaminophen in the ozonation process catalyzed with modified MgO nanoparticles: Effect of operational variables and cytotoxicity assessment, Process Saf. Environ. Prot. 109 (2017) 520–528. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.020.

[65] K. Intarasuwan, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, P. Graidist, Photocatalytic dye degradation by ZnO nanoparticles prepared from X2C2O4 (X = H, Na and NH4) and the cytotoxicity of the treated dye solutions, Sep. Purif. Technol. 177 (2017) 304–312. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.040.

Chapitre 5 : Photo-dégradation d'un mélange de colorants dans un réacteur en mode boucle en utilisant ZnO fixé sur des plaques de verre

Introduction

Le traitement des eaux usées industrielles est l'un des enjeux environnementaux auxquels sont confrontés les chercheurs du monde entier. L'industrie textile génère une quantité importante d'eaux usées chargées en matières organiques et en composés toxiques fortement colorés [1]. Ces caractéristiques les rendent nocifs à la fois pour l'être humain et la vie aquatique [2]. Les effluents industriels doivent être traités avant de les rejeter dans les systèmes aquatiques [3]. les procédés d'oxydation avancés (AOP) ont retenu l'attention des chercheurs depuis les années 70, pour leur capacité à éliminer les polluants de l'eau contaminée et à atteindre l'étape de minéralisation sans générer de boues [4–6]. Récemment, l'utilisation de la photocatalyse pour le traitement d'une variété de polluants tels que les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques et divers autres composés, est en augmentation rapide. La photocatalyse fait référence à la photogénération d'agents oxydants/réducteurs puissants à la surface du catalyseur qui détruisent les polluants, organique [7,8]. À cet égard, les chercheurs se tournent vers la synthèse de catalyseurs économiquement viables, non toxiques, stables et résistants à la photo-corrosion [9,10]. Différents semi-conducteurs ont été utilisés pour l'élimination photocatalytique des polluants, parmi lesquels le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) avec une bande interdite similaire (3,2 eV), qui sont les plus largement utilisés comme photocatalyseurs [11]. Bien que le TiO2 soit universellement connu comme le catalyseur le plus photoactif, de nombreux rapports soulignent la puissance du ZnO dans l'élimination des matières récalcitrantes [12]. Ces catalyseurs peuvent être employés sous une forme colloïdale ou immobilisée. Lorsque les particules sont dispersées dans la phase aqueuse, la profondeur de pénétration du rayonnement est limitée en raison de son absorption par les espèces organiques dissoutes et les particules de catalyseur [13,14]. Le but principal de l'utilisation de la forme immobilisée est d'éviter le processus de filtration coûteux, ce qui est important en particulier pour la capacité de réutiliser les catalyseurs pendant de nombreux cycles [15]. Les supports de catalyseur doivent être inertes, résistants à l'érosion et à la corrosion et posséder une grande surface avec la capacité de maintenir le catalyseur immobilisé de telle manière que les particules de catalyseur ne se détachent pas du support et agissent comme des catalyseurs en suspension [16,17]. De nombreux supports de photocatalyseur ZnO ont été étudiés dans la littérature [18–20].

Le verre a été sélectionné comme substrat pour l'immobilisation de ZnO dans cette étude. La préférence de ce support revient à son inertie couplée à sa capacité de résister à des températures de calcination élevées, sa disponibilité, sa stabilité chimique et son faible coût. De plus, le verre n'est pas toxique [21,22].

Même si des recherches approfondies ont été menées sur la photodégradation des polluants, les applications à grande échelle de cette technique sont encore limitées en raison de l'utilisation de réacteurs discontinus. L'autre raison est attribuée à la lente évolution des systèmes photocatalytiques pratiques à l'échelle industrielle [23]. Par conséquent, une attention particulière doit être accordée à la configuration des réacteurs photocatalytiques pour promouvoir ces procédés [24]. La stabilité du film de catalyseur et sa réutilisation successive ainsi que l'augmentation de la durée de traitement sont toujours restées une préoccupation majeure dans ces types de réacteurs [25]. Par ailleurs, pour améliorer l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs, le système UV/H_2O_2/Semi-conducteur est recommandé en raison de la forte tendance à la formation d'une quantité substantielle d'espèces réactives de l'oxygène, qui sont les intermédiaires réactifs de base nécessaires pour faciliter le processus catalytique [26,27].

Ce travail vise à: i) Comparer l'efficacité du ZnO déposé sur des plaques de verre par deux méthodes (Spray et Spray Pyrolysis) pour l'élimination photocatalytique de deux colorants textiles à savoir le Bleu Réactif 19 (RB19) et le Rouge Direct 227 (DR227) en systèmes individuel et binaires; ii) Utiliser une nouvelle configuration de réacteur en boucle pour les expériences de photo-dégradation; iii) Etudier la réutilisation et la stabilité du ZnO immobilisé; iv) Evaluer la biodégradabilité et la phytotoxicité de la solution traitée qui restent encore peu étudiées dans la littérature.

5.1 Fixation de ZnO sur le substrat en verre

Deux voies simples et économiques ont été utilisées pour déposer les deux couches minces de ZnO sur les substrat de verre par deux méthodes: «Spray Pyrolysis» et «Spray». L'eau osmosée a été utilisée comme solvant pour la préparation de toutes les solutions. Tous les films ont été déposés sur des lames de verre microscopiques (2,6 cm x 7,6 cm) qui ont été préalablement rincées avec de l'eau osmosée et séchées à température ambiante.

Un vaporisateur aérosol manuel a été utilisé pour pulvériser les solutions sur les substrats. Les deux films minces ont été préparés dans les mêmes conditions pour permettre la comparaison de leur efficacité photocatalytique.

5.1.1 Fixation du ZnO par Spray Pyrolysis

40 $g.L^{-1}$ d'acétate de zinc ($(CH_3COO)_2 Zn.2H_2O$) ont été dissous dans de l'eau osmosée. La plaque de verre a été préchauffée à 370 °C. 15 ml de solution d'acétate de zinc ont été pulvérisés sur la plaque de verre. Une distance de 30 cm a été maintenue entre l'aérosol manuel et le substrat de verre. L'intervalle de temps entre chaque pulvérisation était de 45 secondes (Figure 5.1) .

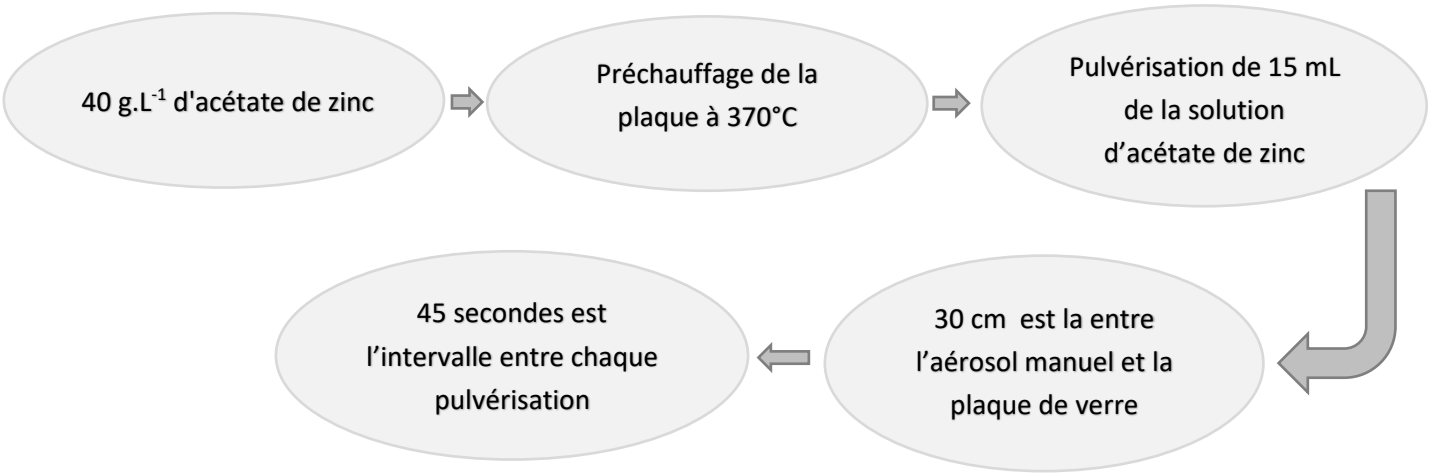


Figure 5. 1: Etape de la fixation de ZnO par Spray Pyrolysis.

5.1.2 Fixation du ZnO par spray

40 $g.L^{-1}$ de nanoparticules de ZnO (selon le protocole développé dans le chapitre 4) [28] ont été homogénéisées dans de l'eau osmosée sous agitation pendant 3h, puis, la solution a été mise dans le bain à ultrasons (VWR USC - 1) 2h. 15 mL de solution de ZnO ont été pulvérisés sur le verre préchauffé dans les mêmes conditions que celles de Spray Pyrolysis (Figure 5.2).

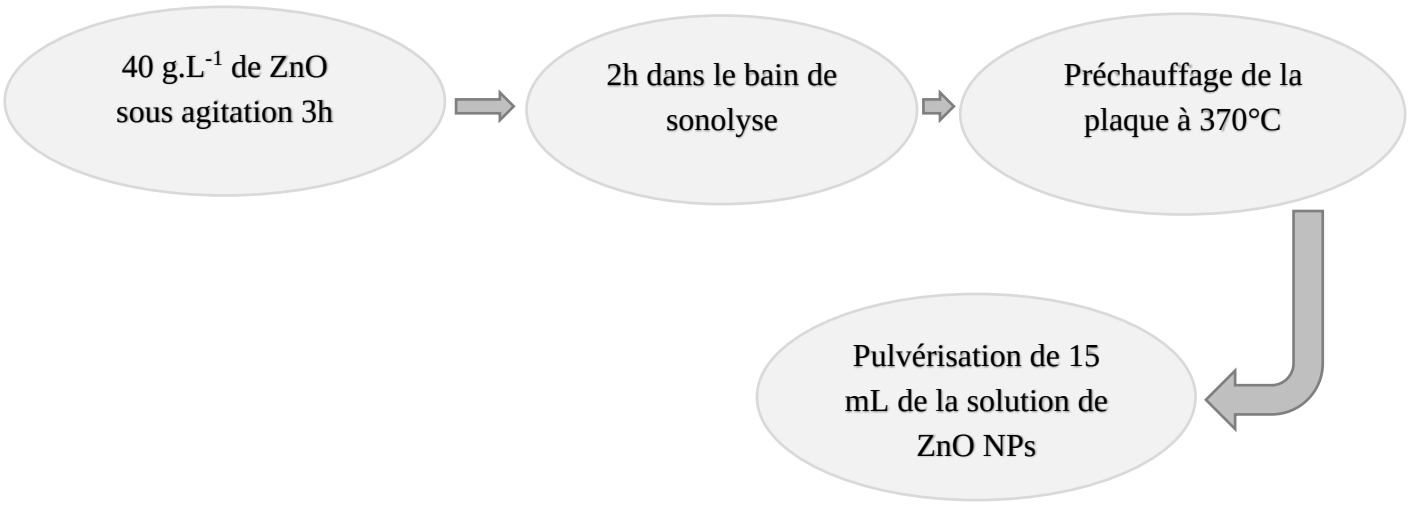


Figure 5. 2: Etapes de fixation de ZnO par Spray

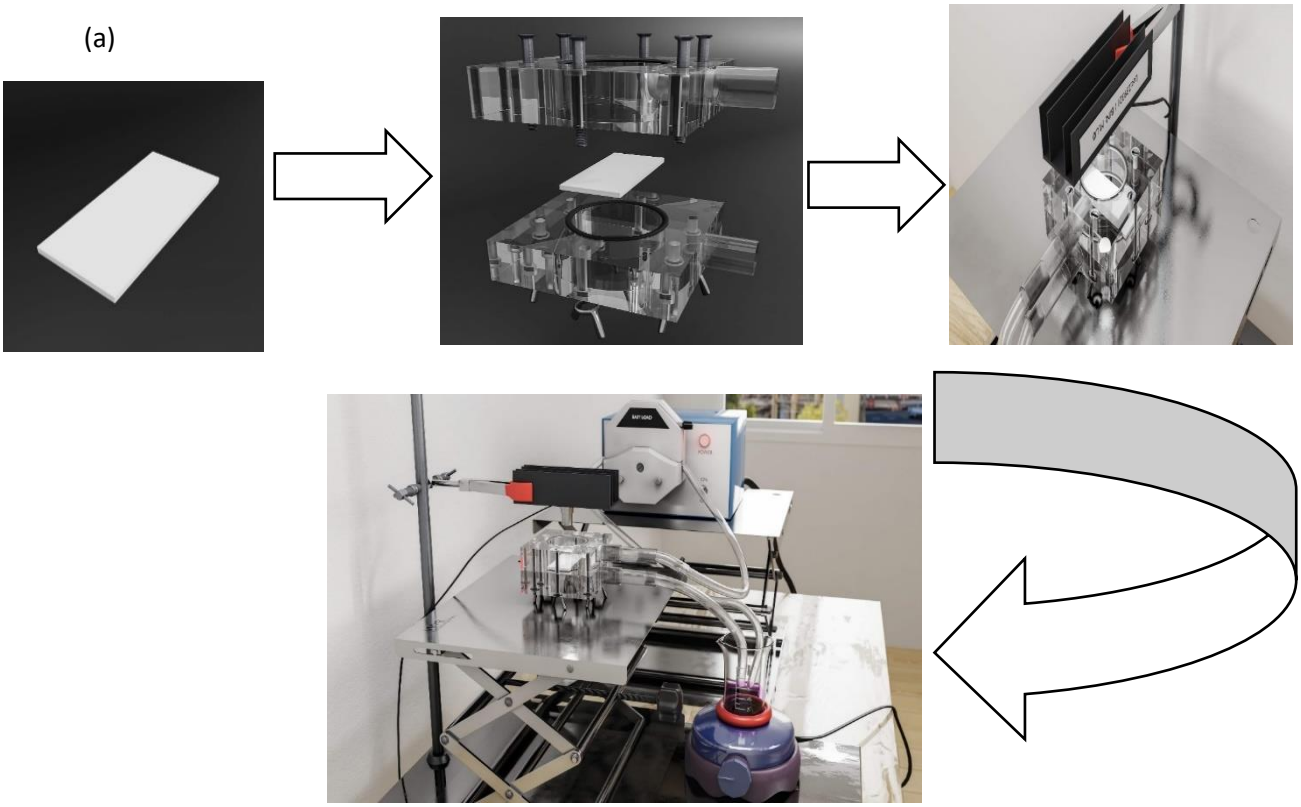
5.2 Essais photocatalytiques

Les expériences d'adsorption et de photocatalyse des couches minces de ZnO préparées ont été évaluées par photo-dégradation des colorants RB19 et DR227 (10 $mg.L^{-1}$) séparément et de leur mélange binaire (5 $mg.L^{-1}$ chacune) dans un réacteur en mode boucle en plexiglas de forme sphérique (Fig 5.3 (a et b)). Des lampes UV utilisées comme source lumineuse, sont de type LED, émettant à 365 nm (Lot: 239312 / BIN: M.UO). Les lampes de puissance 0.1860 W ont été placées au-dessus du réacteur, l'effluent à traiter a été mis en circulation à l'aide d'une pompe péristaltique. Les échantillons à analyser sont prélevés lors de la réaction de photodégradation dans le réservoir tampon. Le volume réactionnel Vr est égal à 50 ml. L'agitation est assurée mécaniquement par agitateur magnétique. L'ensemble du réacteur a été couvert afin de protéger le milieu réactionnel de la lumière extérieure. Le débit dans le réacteur est fixé à 0,06 $L.min^{-1}$. Les prélèvements lors de la dégradation photo-catalytique sont réalisés à température ambiante. Le temps d'équilibre adsorption/désorption entre les deux polluants cibles et les films de catalyseurs a été déterminé à 60 min, ainsi ce temps d'équilibre sera appliqué pour toutes les expériences. Les solutions de colorants sont maintenues dans l'obscurité pendant 60 minutes à l'intérieur du réacteur, puis les lampes UV sont allumées. L'épaisseur du film liquide dans le réacteur est de 0,38 mm calculée à partir des équations (5.1) et (5.2) suivantes:

L'épaisseur du film = $(\frac{\Gamma^2}{g})^{1/3}$ Éq. 5.1

où: $\Gamma=\frac{Q}{L}$ Éq. 5.2

Γ est le débit par unité de longueur (m^3. s^{-1}. m^{-1}), L est la longueur de la plaque de verre (m), Q est le débit (m^3.s-1) et g la gravité ($m.s^{-2}$). L'énergie fournie par la lampe est de $6{,}375.10^{-19}$J = 3,41 eV[1], ce qui est beaucoup plus élevé que celle de la bande interdite de ZnO_{Spray} = 3,13 eV et $ZnO_{SprayPyrolysis}$ = 2,99 eV (voir section 5.4.3), indiquant que l'énergie fournie par la lampe est suffisante pour que la réaction photocatalytique ait lieu. La masse moyenne de ZnO déposé sur la plaque de verre est de 3,15. 10^{-3} et 2,97. 10^{-3} $g.cm^{-2}$ pour le film mince préparé par «Spray Pyrolysis» et «Spray» respectivement.



[1]E = hc / λ où E: énergie protonique en joules (J), h est la constante de Planck (6,63 x 10-34 J * s), c'est la vitesse de la lumière (3 x 10^8 m / s) et λ est la longueur d'onde en nanomètres (nm) 1 électronvolt (eV) = $1{,}6.10^{-19}$ J

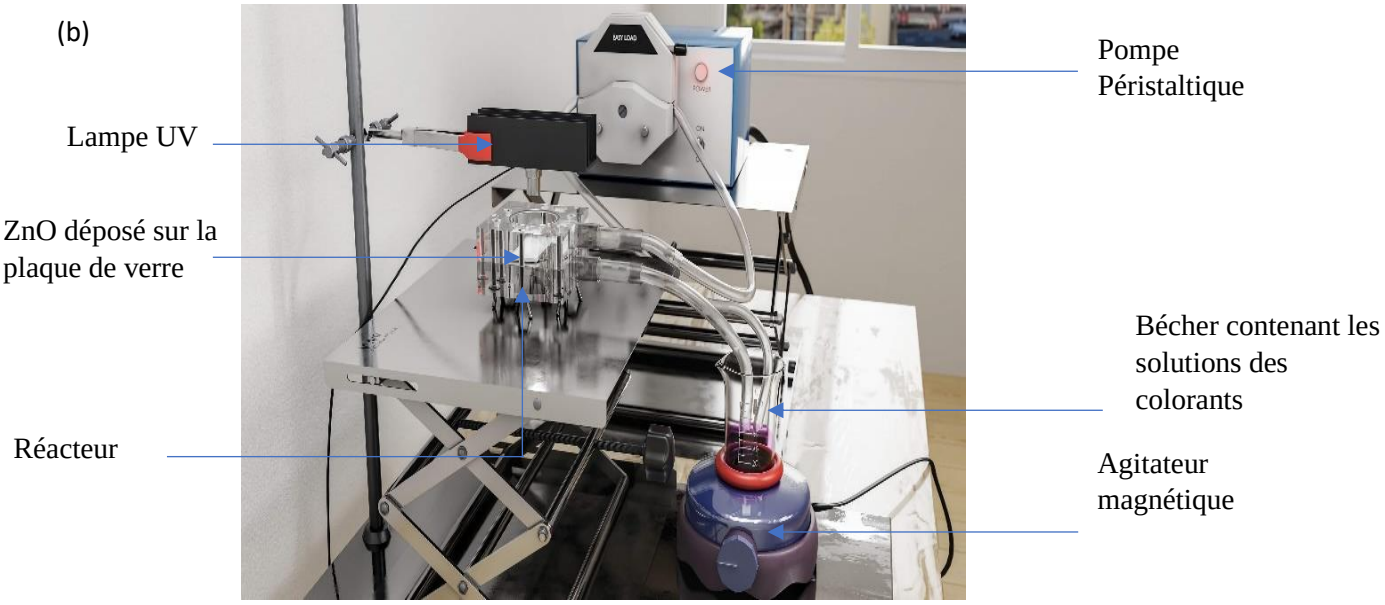


Figure 5. 3: (a) : Schéma de l'installation du pilote, (b) : Schéma du réacteur .photocatalytique en mode boucle.

5.3 Réutilisation et photo-stabilité du catalyseur pour le traitement du mélange de colorants binaires

Les expériences de réutilisation de ZnO fixé par «Spray Pyrolysis» ont été étudiées en rinçant la plaque de verre et en l'immergeant dans l'eau osmosée pendant 15h, la plaque est ensuite séchée à température ambiante pendant quelques minutes. Ce plan de régénération a été répété après chaque cycle afin d'éliminer le mélange de colorants binaires n'ayant pas réagi et les sous-produits des expériences précédentes. Cette technique de régénération est simple, économique et efficace.

5.4 Caractérisation des nanostructures de ZnO

5.4.1 Caractérisation structurale

5.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 5.4 montre les diagrammes DRX des ZnO NPs des deux échantillons, les pics 2θ à 31 °, 34 °, 47 °, 56 °, 62 °, 66 °, 67 °, 68 ° et 74 ° correspondent aux réflexions des plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004) de la structure Wurtzite en accord avec la carte JCPDS numéro 04-008-6994 [29–31] correspondant à la symétrie hexagonale (groupe d'espace P63mc) avec les paramètres de réseau suivants: a =

0,3269 nm et c = 0,5203 nm [28]. Aucune impureté ou phase secondaire n'est détectée sur le spectre. L'étroitesse des pics indique une bonne cristallinité et démontre la périodicité à longue distance du ZnO préparé par les deux méthodes. L'équation De Debye Scherer (Éq 2.11) est utilisée pour la détermination de la taille moyenne des cristallites (D) des échantillons en utilisant la largeur à la mi-hauteur β ((Éq. 2.11) décrites précédemment dans le chapitre 2) [32].

La taille moyenne des cristallites (D) des nanostructures calculée sur la base de l'équation de Scherrer a été trouvé 27 nm et 12 nm pour le ZnO déposé par «Spray» et «Spray Pyrolysis» respectivement. Les valeurs obtenues de la taille moyenne des particules (D) sont plus petites que celles rapportées dans la littérature [33–36], caractéristiques d'une nano-morphologie avec une surface spécifique améliorée.

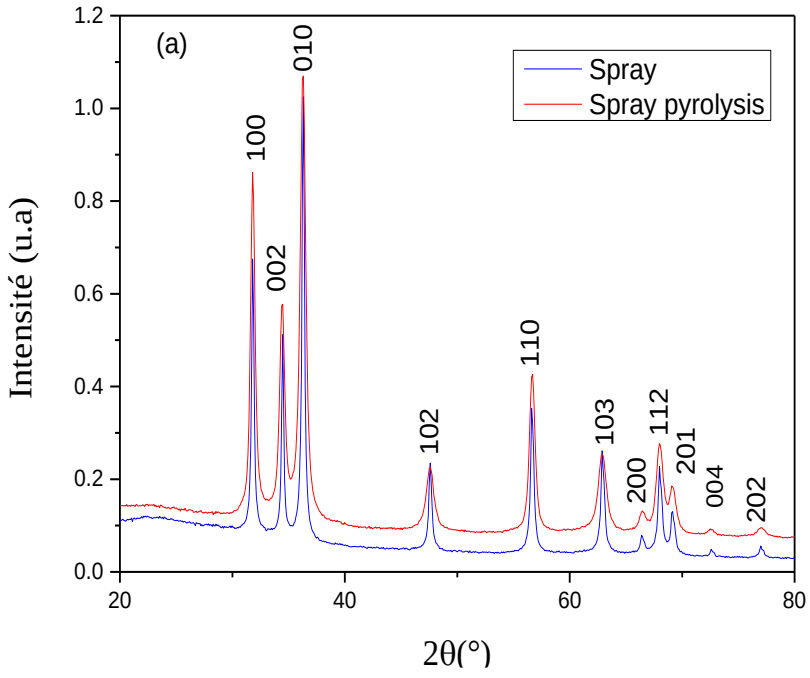


Figure 5. 4: Spectre DRX de nanoparticules de ZnO

5.4.1.2 La spectroscopie Raman

Sur la base des spectres Raman, la structure wurtzite ZnO est impliquée et appartient au groupe spatial C_6V_4 (P63mc) avec la cellule unitaire contenant 4 atomes de Zn coordonnés par des atomes d'oxygène. Selon la théorie des groupes, 12 modes normaux sont autorisés par symétrie

avec 9 modes optiques et 3 modes acoustiques. Le ZnO de structure wurtzite a quatre modes Raman actifs, à savoir, $A_1 + E_1 + 2E_2$ [37,38].

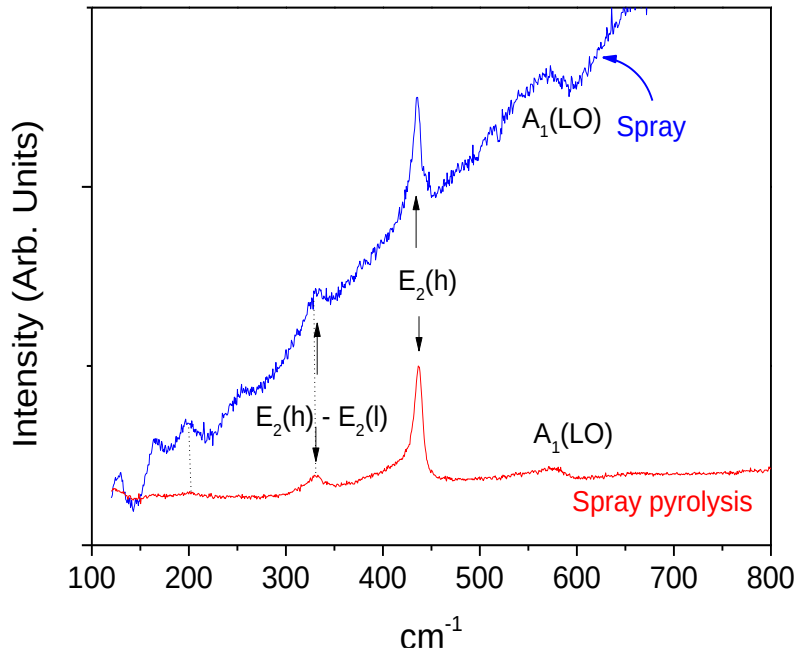


Figure 5. 5: Spectres Raman des couches minces de ZnO.

Quatre pics Raman distincts peuvent être vus à 198, 331, 438 et 584 cm^{-1} (figure 5.5); le pic Raman à 331 cm^{-1} qui appartient à E_2 (h) - E_2 (l) est fréquemment attribué au processus multi-phonons, cela signifie que les nanoparticules sont des monocristaux [39], le pic Raman à 438 cm^{-1} qui appartient au mode E_2 (h) indique une haute qualité cristalline des nanoparticules qui confirme en outre la formation de ZnO wurtzite [40]. Le pic Raman à 584 cm^{-1} appartient au mode A1 (LO) [41].

5.4.2 Caractérisation fonctionnelle

5.4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier

La figure 5.6 illustre les spectres FT-IR des deux échantillons de ZnO «Spray» et «Spray Pyrolysis», La bande centrée à 500 cm^{-1} appartient au ZnO. la bande située à 3500 cm^{-1} correspond à la vibration des groupes hydroxyle $OH^{\bullet}$, elle pourrait être attribuée également aux ions OH^{-}qui se sont substitués aux ions O_2^- dans la structure du composé. La bande centrée à environ 1499 cm^{-1} est affectée à la vibration des ions OH^- des molécules d'eau présentes à la surface de ZnO. Aucune trace de contaminants ou d'impuretés du précurseur brut n'est trouvée dans les deux échantillons, les mêmes résultats sont rapportés ailleurs [42,43].

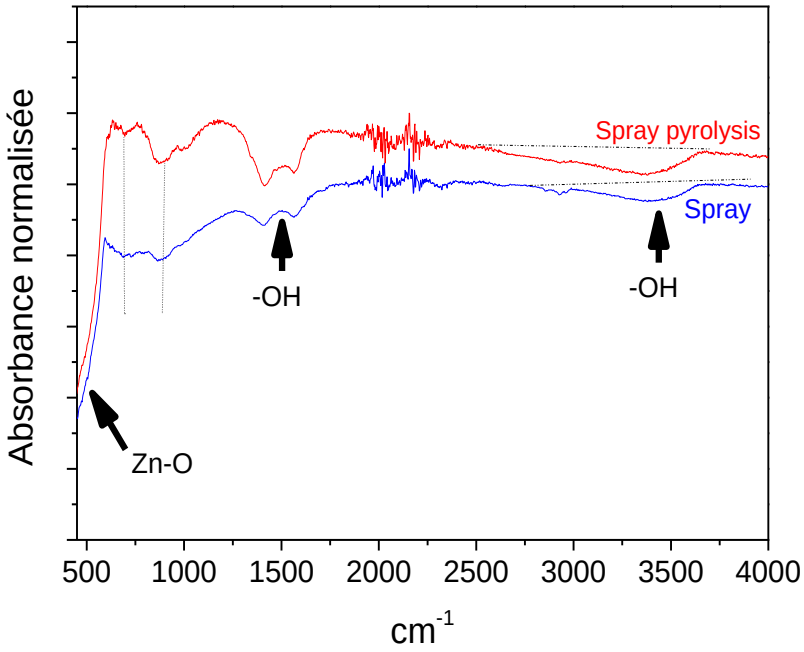


Figure 5. 6: Les spectres FTIR de ZnO NPs

5.4.3 Caractérisation optique

Les propriétés optiques du film mince de ZnO_{Spray} diffèrent de celles du ZnO préparé par Spray Pyrolysis. On a constaté que la bande interdite des échantillons préparés diminuait de 3,13 à 2,99 eV pour le ZnO préparé par Spray et Spray Pyrolysis respectivement (figure 5.7).

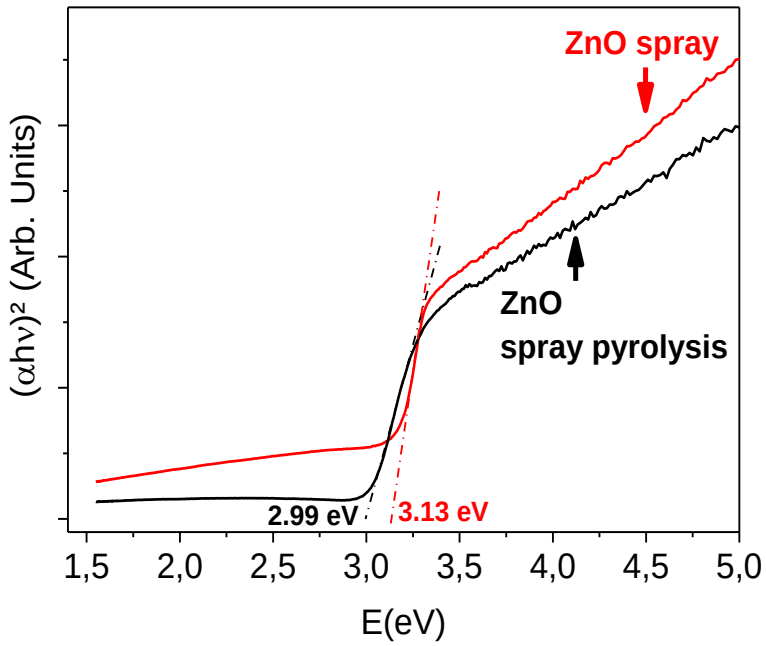


Figure 5. 7: Transitions optiques directes des échantillons de ZnO NPs.

Une légère diminution de l'énergie de la bande interdite de l'échantillon de ZnO synthétisé par Spray Pyrolysis est liée à la petite taille de cristallite. Il peut également jouer un rôle dans l'amélioration de l'activité photocatalytique [44,45].

Les valeurs obtenues de l'énergie de la bande interdite pour les deux échantillons sont intéressantes par rapport à celles obtenues dans la littérature puisque les matériaux préparés sont purs sans aucun dopage alors que dans la littérature pour obtenir des valeurs similaires de la bande interdite, le ZnO est en général dopé avec d'autres métaux pour améliorer les propriétés de la bande interdite [44–46].

5.4.4 Caractérisation morphologique

5.4.4.1 Microscopie électronique à balayage (SEM), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et microscopie électronique à transmission (TEM).

L'analyse MEB montre l'existence d'un agglomérat d'une poudre fine qui forme des plaques pour les deux échantillons Figure 5.8 (a et b). Il est important de noter que les couches minces de ZnO sont régulières, homogènes et identiques et que leurs activités photo-catalytique doivent donc être les mêmes sur l'ensemble des plaques de verre. De plus, les méthodes de préparation des deux films donnent des morphologies de dépôt similaires, la différence essentielle provient donc des tailles et des formes des nanoparticules individuelles.

Le spectre (EDS) révèle la présence de pics «Zn» et «O»(Figure 5.8(c et d)), dans les deux cas le rapport Zn/O est proche de 1 en bon accord avec les résultats précédents avec néanmoins un léger déficit en oxygène qui peut être dû à des lacunes en oxygène comme observé en RPE et XPS.

Les mesures EDS reconfirment que les nanoparticules de ZnO préparés par les deux méthodes sont purs car aucun résidu ou contaminant n'existe dans le nanoproduit final [47].

Différentes nanostructures de ZnO telles que: les nanodisques, les nanofils, les nanorods, les nanoparticules et les nanofleurs sont synthétisées par différentes techniques dans la littérature [48–52].

L'analyse TEM présenté sur la figure 5.8 révèle que les nanoparticules de ZnO sont composées de petites particules «sphériques» (20 nm de moyenne) et un petit nombre de batônnets (73 nm de largeur et 530 nm de longueur de moyenne) dans le cas du ZnO fixé par Spray (Fig.5.8 e et e ').

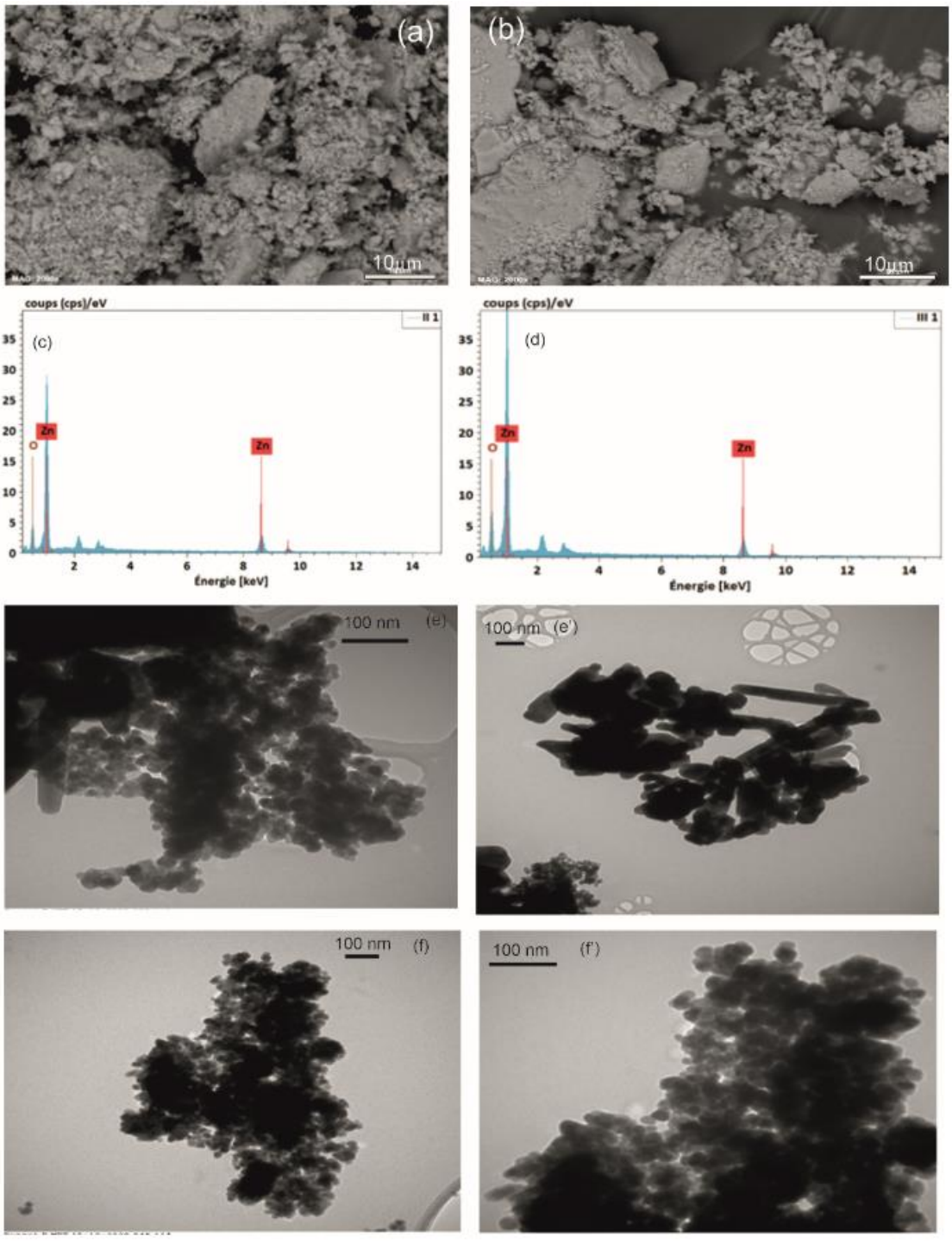


Figure 5. 8: Images MEB de ZnO NPs (a) : ZnO_{Spray}, (b) : $ZnO_{Spray\ Pyrolysis}$, Les spectres EDS de ZnO NPs (c) : Spray (d):Spray Pyrolysis. Images MET de ZnO NPs (e et e') : ZnO_{Spray}, (f et f') : $ZnO_{Spray\ Pyrolysis}$.

La Figure 5.8 (f et f ') indique la présence de particules de ZnO de forme sphérique avec une taille de 28 nm de moyenne et l'absence de nano-tiges pour le ZnO fixé par Spray Pyrolysis, la même forme de ZnO préparé par Spray Pyrolysis a été observée par Sahoo *et al.*(2021) et Widiyandari *et al.*(2020) [53,54]. Ces résultats indiquent que le ZnO déposé par Spray Pyrolysis a un caractère monocristallin en corrélation avec la taille des cristallites calculée à partir du DRX (18,5 nm et 28 nm pour la taille des cristallites et la taille des particules respectivement). Le ZnO déposé par Spray a également un caractère monocristallin (23 nm et 20 nm pour la taille des cristallites et la taille des particules respectivement).

5.4.5 Résonance paramagnétique électronique (RPE) et spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)

Dans la littérature, la forte activité photo-catalytique des échantillons de ZnO-NPs est attribuée à la surface développée des agrégats (RPE) et à la présence des lacunes d'oxygène[38], car ces derniers peuvent agir comme des récepteurs d'électrons et inhibent le taux de recombinaison du trou d'électrons (e^-/h^+) [34], les lacunes d'oxygène peuvent également induire un rétrécissement de la bande interdite et une activité photo-catalytique améliorée en lumière visible du ZnO [55]. Une petite quantité insignifiante d'impuretés de carbone peut induire l'apparition concomitante de lacunes d'oxygène responsables de l'émission de lumière verte mise en évidence par la photoluminescence, ainsi que des activités photocatalytiques dans le domaine spectral visible [56]. À partir de la figure 5.9 (a et b), deux valeurs de facteurs gyromagnétiques «g» sont obtenues en considérant les pics d'absorption des champs faibles et élevés. Les signaux à g = 1,958, provenant des lacunes d'oxygènes, sont observés pour les matériaux élaborés. Le signal g = 2,0034 est induit soit par des électrons interstitiels Zn, soit par des électrons libres [57,58]. Il convient également de mentionner que dans le spectre de fond, il n'y a aucune trace du signal typique des radicaux centrés sur le carbone (une ligne symétrique à g = 2,002) qui est toujours présente lorsque des impuretés de carbone se forment et restent dans le solide pendant la préparation [59]. L'intensité des pics est moins importante dans le ZnO déposé par Spray Pyrolysis.

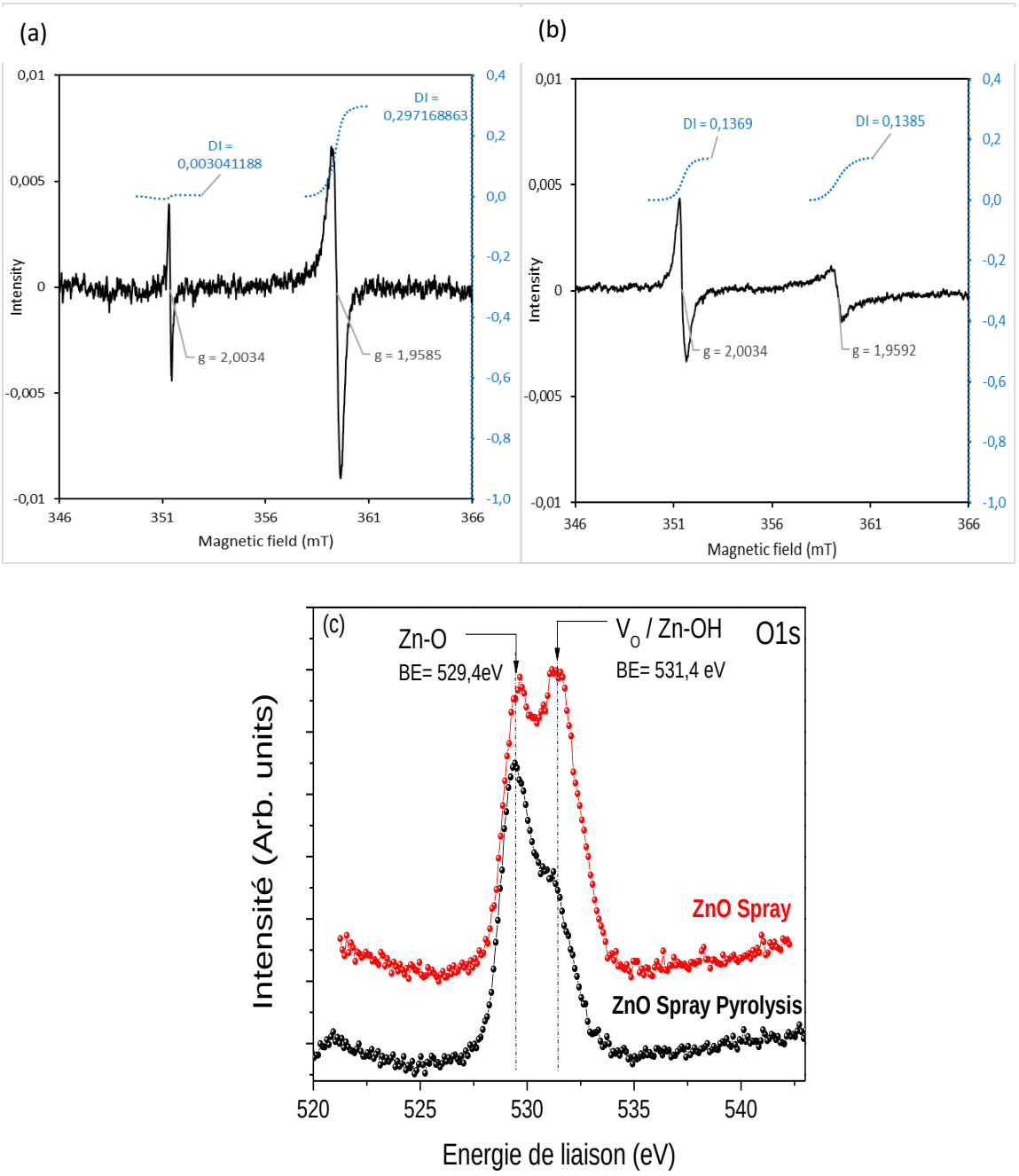


Figure 5. 9: Les spectres RPE de ZnO (a): Spray (b): Spray pyrolysis, (c): Spectre XPS O1s.

L'analyse XPS (figure 5.9.c) est en bon accord avec le RPE et a montré que le ZnO préparé par la méthode "Spray Pyrolysis" a moins de lacunes d'oxygène que le ZnO "Spray". Cela doit certainement avoir un impact sur les propriétés photocatalytiques. La quantité de lacunes d'oxygène dans les deux échantillons pourrait être attribuée avec les conditions de synthèse, en effet la différence de température pour la croissance du ZnO (370 °C pour la pyrolyse par

pulvérisation et 420 °C pour le ZnO déposé par pulvérisation pourrait jouer un rôle important), à partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que lorsque la température augmente, les lacunes d'oxygène dans le matériau augmentent.

5.5 Photo-dégradation des colorants

Les activités photocatalytiques des couches minces de ZnO ont été évaluées à travers la dégradation des colorants RB19 et DR227 individuellement et en mélange sous irradiation UV-lumière après équilibre d'adsorption, le traitement des mélanges de colorants est encore un réel défi de nos jours.

5.5.1 Photo-dégradation du colorant RB19

La figure (5.10) présente les capacités d'adsorption et les performances photocatalytiques des deux couches minces préparées en présence du colorant RB19 sous irradiation UV (λ = 363 nm). La solution de RB19 est assez stable sous irradiation UV sans aucun catalyseur (figure 7). Les données expérimentales indiquent l'absence d'adsorption pour la couche mince de ZnO préparée par Spray. Sous lumière UV et en présence de catalyseur pendant 390 min, la concentration de la solution RB19 a atteint 82% d'élimination. La réaction suit une cinétique de premier ordre, avec une constante de vitesse de 6,9 * 10^{-3} min^{-1} (tableau 5.2). La couche mince de ZnO préparé par Spray Pyrolysis présente une capacité d'adsorption de RB19 égale à 26% indiquant une structure légèrement poreuse, il présente également une meilleure activité photocatalytique qui atteint 66% avec un rendement total de décoloration (adsoption + photocatalyse) de 92%. Ceci confirme que la dégradation du polluant a lieu à la surface du catalyseur, plus le polluant est proche de la surface, plus la cinétique est rapide.

Les deux films ont donné un bon taux de dégradation. Cependant, la couche mince préparée par Spray Pyrolysis a donné de meilleurs résultats (92% pour $ZnO_{Spray\ Pyrolysis}$ et 81 pour ZnO_{Spray}), cela peut s'expliquer par la taille des cristallites et des nanoparticules qui est plus petite que celle obtenue avec la méthode Spray d'après les résultats du DRX et MET.

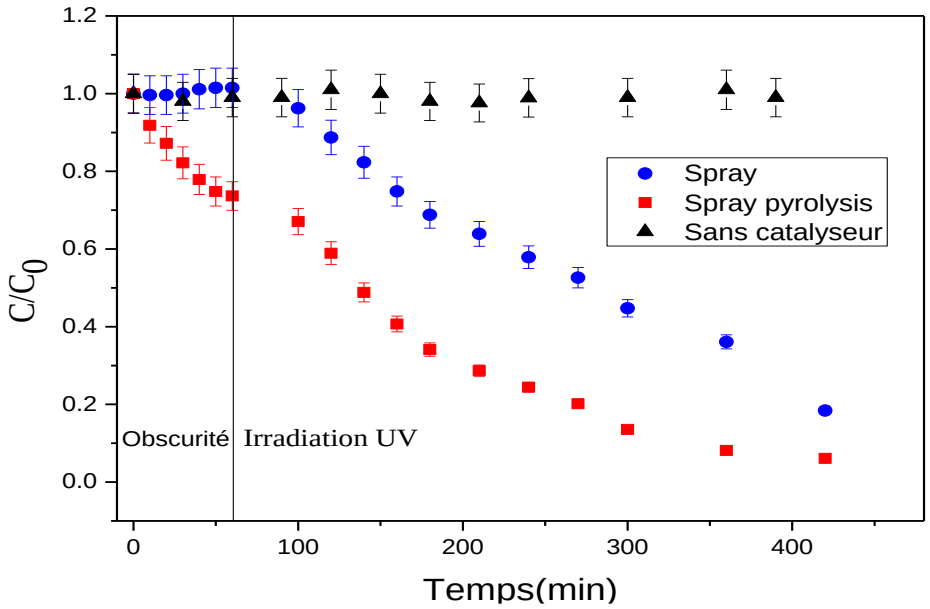


Figure 5. 10: Evolution de la concentration de RB19 pendant le processus photocatalytique ($Ph_{Spray\ Pyrolysis}$ = 7,21, pH_{Spray} = 7,26, C_0 = 10 mg.L^{-1}, P = 0,186 W)

Il est très important de noter que le film ZnO préparé par Spray a perdu 12% de sa masse initiale à la fin du cycle du traitement par contre la couche mince préparée par Spray Pyrolysis a conservé sa masse initiale après le processus de la photocatalyse (l'évaluation de la masse du catalyseur se fait avant et après la photocatalyse par l'intermédiaire d'une balance de modèle: VWRI611 – 3683, Type : TA314i, N° série : ITA2002546, Précision : 0.1 mg).

La réaction suit une cinétique du premier ordre, avec une constante de vitesse de 2,7 * 10^{-3} min^{-1} (tableau 2).

5.5.2 photo-dégradation du colorant DR227

Une légère diminution de la concentration du colorant DR227 (7.6%) est obtenue dans le test photolyse confirmant la stabilité de la molécule (Fig 5.11). Le même comportement est observé dans les performances photo-catalytiques et d'adsorption de DR227 en présence des deux couches minces (Spray et Spray Pyrolysis). Le rendement de décoloration obtenu est de 79% (Figure 5.11). La différence du comportement photocatalytique des deux colorants pourrait

s'expliquer sur la base de la masse molaire des deux colorants. Les masses molaires des deux colorants n'étant pas la même : $1.60*10^{-5}$ M et $5.97*10^{-6}$ M pour RB19 et DR227 respectivement, le colorant DR227 présente moins d'espèces chimiques dans la même solution que le colorant RB19 ce qui pourrait expliquer la bonne dégradation de cette molécule en présence des deux couches minces de ZnO.

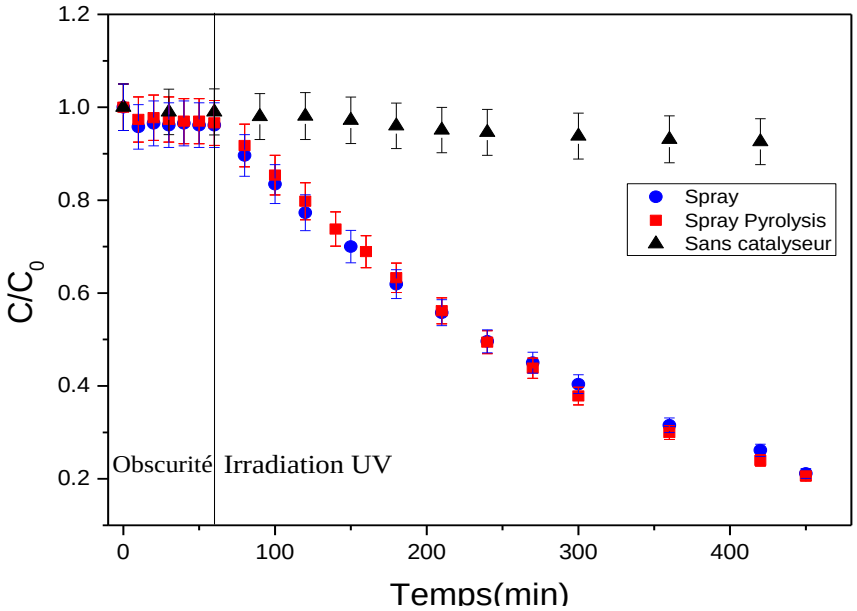


Figure 5. 11: Evolution de la concentration pendant le processus photocatalytique du colorant DR227 ($pH_{Spray\ Pyrolysis}$= 6,46, pH_{Spray} = 6,83, C_0 = 10 mg.L^{-1}, P = 0,186 W).

La réaction suit une cinétique de premier ordre, avec des constantes de vitesse égalesà 2,7 $*10^{-3}$et 3,2 * 10^{-3} min^{-1} (tableau 5.2) respectivement pour ZnO fixé par Spray Pyrolysis et Spray. Plusieurs études ont démontré que les radicaux $OH^{\bullet}$sont les principales espèces oxydantes conduisant à la dégradation des polluants. Lorsqu'un photon lumineux frappe la surface d'un semi-conducteur, un électron s'excite et passe de la bande de valence à la bande de conduction, générant ainsi le pair électron / trou (e^- / h^+). L'électron réagit avec l'oxygène dissous pour générer les radicaux superoxyde $O_2^{\bullet -}$ tandis que le trou oxyde la molécule d'eau et / ou OH^-pour former l'espèce $OH^{\bullet}$. Ce dernier est le deuxième oxydant le plus puissant que l'on trouve dans la nature car il est non sélectif, c'est-à-dire qu'il attaque tous les types de molécules organiques et les minéralise [45,60–62].

D'après les résultats présentés dans les figures 5.10 et 5.11 le rendement photocatalytique est supérieur au rendement de l'adsorption. Pour pouvoir mieux faire la comparaison, nous avons calculé les vitesses d'élimination des deux colorants pour les deux phénomènes adsorption et photocatalyse (figure 5.12) en divisant le changement de la concentration par le temps écoulé (Éq.5.3) :

$$V=\frac{C_0-C_t}{t_0-t_t} \qquad \text{Éq.5.3}$$

Où : C_0 est la concentration initiale, C_t et la concentration à l'instant t (t= 10min pour la réaction de l'adsorption et 30 min pour la réaction de la photocatalyse).

t_0 est le temps initiale avant la réaction, t_t est le temps à l'instant t (t= 10min pour la réaction de l'adsorption et 30 min pour la réaction de la photocatalyse).

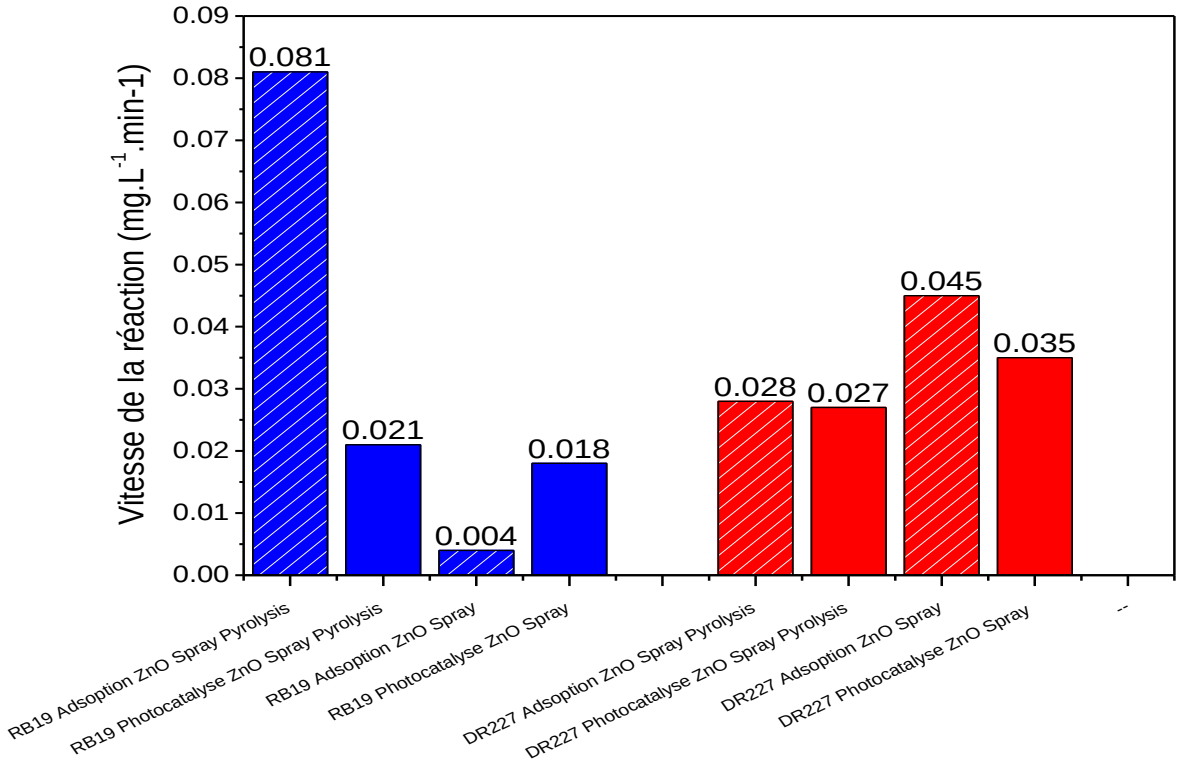


Figure 5. 12: Vitesse des réactions d'adsorption et de la photocatalyse pour les deux colorants RB19 et DR227 en présence des deux couches minces de ZnO.

Nous remarquons que pour le colorant RB19 la vitesse initiale de l'adsorption dans le cas de $ZnO_{SPRAY\ Pyrolysis}$ est supérieure à la vitesse de l'adsorption dans le cas de ZnO_{Spray}. Cependant pour la dégradation photocatalytique les deux couches minces ont pratiquement la même vitesse initiale. Dans le cas du deuxième colorant, la vitesse de l'adsorption et de la photocatalyse dans le cas de $ZnO_{Spray\ Pyrolysis}$ est pratiquement la même et inférieure à la vitesse d'adsorption et de la photocatalyse dans le cas de ZnO_{Spray}.

Les couches minces de ZnO synthétisé ont montré leur efficacité dans la dégradation des deux colorants RB19 et DR227 qui font partie de deux familles différentes: anthraquinone et colorants azoïques, connues par leur récalcitrance et leur structure moléculaire complexe [1,63].

Le temps de séjour et le nombre de fois que le liquide est mis en contact avec le catalyseur dans un tel type de réacteur a été déterminé par les équations 5.4 et 5.5.

$$Q = \frac{V}{t_s} \rightarrow t_s = \frac{V}{Q} \qquad \text{Éq.5.4}$$

Où: V est le volume de la solution dans le réacteur (L),

Q: le débit dans le réacteur ($L.min^{-1}$)

$$N = \frac{t}{ts} \qquad \text{Éq. 5.5}$$

Où: t: le temps de la réaction (min),

ts: le temps de séjour dans le réacteur (min)

Le temps de séjour ts dans le réacteur est égal à 0,833 min/ passage.

Le liquide circule 540 fois dans le réacteur au bout de 450 min.

Ces informations sont des données de base qui serviront au dimensionnement d'un réacteur en mode continue.

5.5.3 Photo-dégradation du mélange des deux colorants

Le ZnO fixé sur le substrat en verre par Spray Pyrolysis révèle une adsorption et une activité photocatalytique supérieures à celle obtenu avec ZnO_{Spray} (figure 5.13). De plus, son efficacité de dégradation atteint 73% en 390 min. Cela pourrait être attribué à la taille des particules qui est plus petite pour le ZnO immobilisé par Spray Pyrolysis. Par conséquent, nous avons choisi de poursuivre le reste des expériences par le film mince préparé par Spray Pyrolysis, d'autant plus que nous avons noté une perte de masse de 15% à la fin du cycle pour le ZnO préparé par Spray.

Nous notons une légère diminution du taux de dégradation des colorants en système binaire par rapport aux colorants dans le système individuel qui pourraient être liés aux interactions entre les deux molécules et leurs sous-produits. Certains rapports mettent en évidence l'amélioration de l'efficacité de photo-dégradation du système de colorants de mélange binaire par rapport au rendement de décoloration des colorants en système individuel par effet de synergie [64,65].

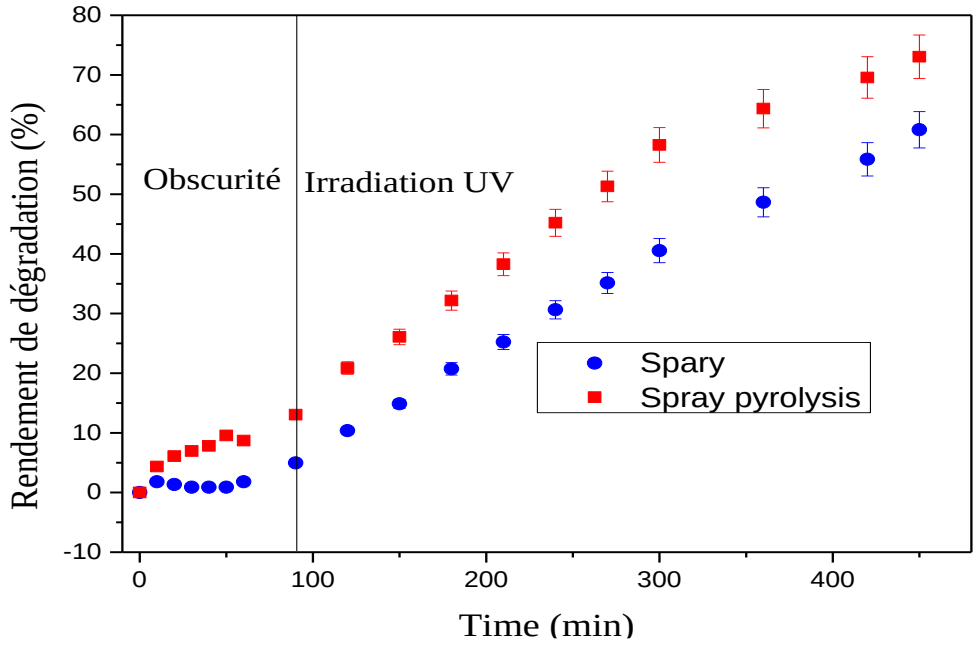


Figure 5. 13: Evolution du rendement de dégradation au cours du processus photocatalytique (pH $_{\text{Spray Pyrolysis}}$ = 7,19, pH $_{\text{Spray}}$ = 6,53, $C_0 = 5_{RB19} / 5_{DR227}$ mg.L^{-1}, P = 0,186 W)

Le tableau (5.1) présente les résultats de la dégradation photo-catalytique du mélange binaire des deux colorants textiles en présence de divers photo-catalyseurs.

Les rendement photocatalytiques trouvés dans la littérature sont comparables à ceux obtenus dans cette étude pour les systèmes de colorants individuels et en mélange binaire.

Tableau 5. 1: Comparaison des performances photocatalytiques de divers photo-catalyseur cité dans la littérature pour la dégradation des colorants et des mélanges binaires de colorants.

catalyseur		Colorant1($mg.L^{-1}$) / Rendement de dégradation (%)/	Colorant2 ($mg.L^{-1}$)/ Rendement de dégradation (%)	Mélange des deux colorants($mg.L^{-1}$) / Rendement de dégradation (%)	références
PdTiO 0.25		Bleu de Methylène/100	100 of Methyl Orange	100/ Mélange binaire	[66]
UiO-66/BiFeO3		88.7/ Methyl Orange	89.3/ of Rhodamine B	84.2/ Mélange binaire	[67]
Cu2SnS3		92/ Rhodamine B	80/Methyl Orange	80	[68]
ZnO couche mince	ZnO Spray Pyrolysis	91.86/ Bleu Réactif 19	79.40/ Rouge Direct 227	73.0/ Mélange binaire	Cette étude
	ZnO Spray	81.57/ BleuRéactif 19	79.02/ Rouge Direct 227	60.8 / Mélange binaire	

Etant donnée que le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0,9, La photo-dégradation des deux colorants en solution et en mélange binaire suit un modèle cinétique du premier ordre. Les constantes cinétiques sont présentées dans le tableau (5.2).

Les valeurs des constantes de vitesse cinétique K obtenues avec les deux films de ZnO pour la dégradation des deux colorants dans un système individuel et en mélange sont comparables à celles déjà obtenues dans les études précédentes en utilisant des couches minces de ZnO préparées par d'autres méthodes [9,46].

Tableau 5. 2: Comparaison des constantes cinétiques de vitesse K des deux colorants en utilisant les deux films synthétisé de ZnO.

colorant	Méthode de déposition	Constante cinétique $K*10^3$ (min^{-1})	R^2
Bleu Réactif 19	ZnO Spray Pyrolysis	6.9	0.996
	ZnO Spray	2.7	0.991
Rouge Direct 227	ZnO Spray Pyrolysis	2.7	0.998
	ZnO Spray	3.2	0.998
Mélange binaire des deux colorants	ZnO Spray Pyrolysis	3.0	0.996
	ZnO Spray	2.2	0.992

Afin d'optimiser et d'améliorer la vitesse de décoloration du mélange des deux colorants, l'effet de l'intensité de la lampe et de la concentration de H_2O_2 sont rapporté dans les sections suivantes.

5.5.4 Effet de l'intensité de la lampe

L'économie d'énergie est un facteur important dans l'application des procédés photocatalytiques. L'efficacité d'élimination du mélange des deux colorants sous différentes puissances UV (0,093, 0,186 et 30 W) est présentée sur la figure (5.14).

L'augmentation du flux de photons inhibe la dégradation des colorants en mélange car à faible intensité lumineuse, les réactions impliquant la formation (e^-/h^+) sont principales et le processus de recombinaison est négligeable. Inversement, à haute intensité lumineuse, la séparation des paires (e^-/h^+) entre en compétition avec la recombinaison, entraînant de ce fait un effet inverse sur la vitesse de réaction [69,70].

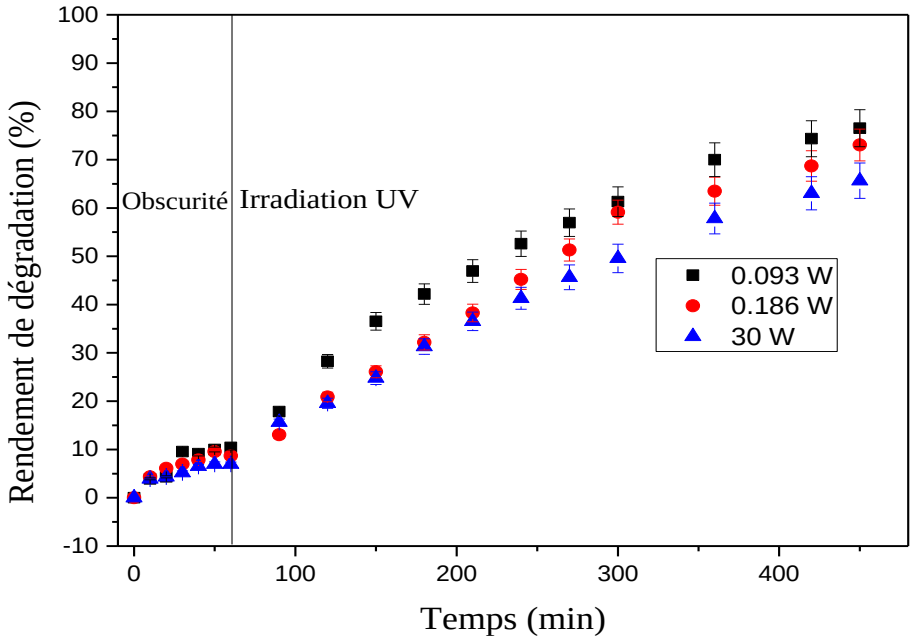


Figure 5. 14: Evolution du rendement de dégradation pendant le processus photocatalytique (pH_{30W} = 7,19, $pH_{0,186W}$ = 6,37, $pH_{9,2 * 10\text{-}2\ W}$ = 7,11, C_0 = 5_{RB19} / 5_{DR227} mg.L^{-1})

5.5.5 Effet de l'ajout de H_2O_2

Dans le but d'améliorer la performance photocatalytique du catalyseur, l'effet de l'ajout de H_2O_2 dans le milieu réactionnel a été testé pour deux concentrations (6 et 12 mM). La figure (5.15) ne montre aucun effet significatif de l'addition de H_2O_2 sur la décoloration du mélange des deux colorants.

Nous notons une légère diminution du taux d'élimination pour une concentration de 12 mM de H_2O_2 (76%,73% et 73 % pour 6 mM et 12 mM et sans catalyseur respectivement en 450 min). Cela pourrait être attribué au fait que les molécules de H_2O_2 pourraient présenter un effet d'auto-piégeage des radicaux $OH^{\bullet}$ en excès, conduisant ainsi à la formation du radical per-hydroxyle ($HOO^{\bullet}$), qui est moins actif comme indiqué dans les équations 5.6 et 5.76. Entraînant, par conséquent une détérioration des performances catalytiques. Ceci confirme la présence des radicaux hydroxyles comme espèces réactifs les plus probable qui facilite la dégradation du mélange de colorants [44,71].

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + HOO^{\bullet} \quad \text{Éq. 5.6}$$

$$H_2O_2 + h^+_{CB} \rightarrow H^+ + HOO^{\bullet} \quad \text{Éq. 5.7}$$

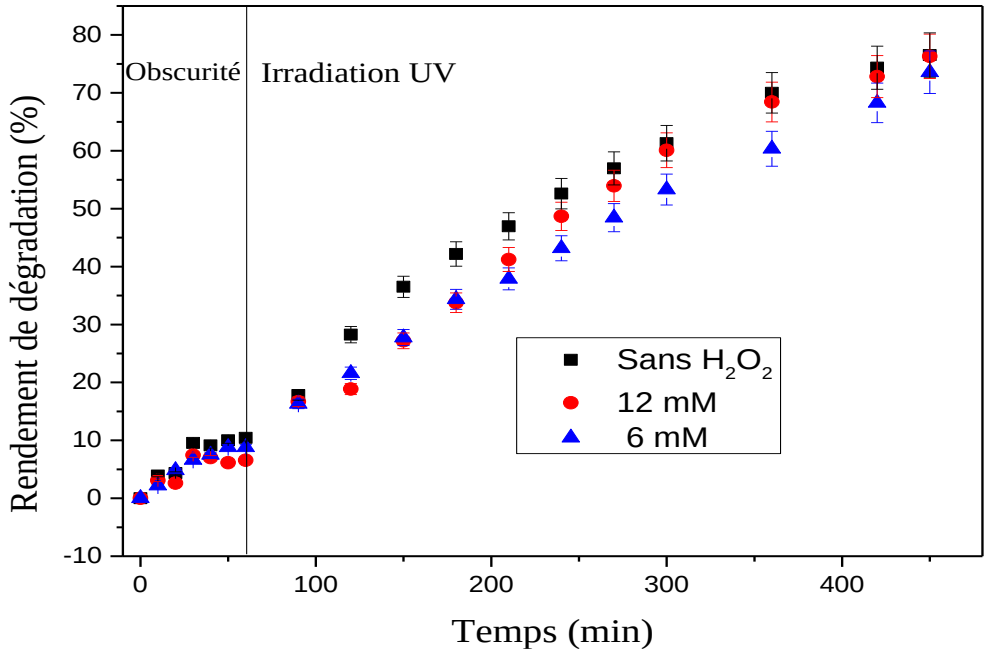


Figure 5. 15: Evolution du rendement de dégradation au cours du procédé photocatalytique (pH $_{\text{sans H2O2}}$= 6.37, pH$_{6\text{ mM}}$ = 6,73, pH$_{12\text{ mM}}$ = 7,01, C_0 = 5$_{RB19}$ / 5$_{DR227}$ mg.L^{-1}, P = 0,093 W).

Les deux méthodes de fixation de ZnO sur la plaque de verre ont donné des propriétés structurales, optique, morphologique et de composition chimique similaires, Néanmoins le ZnO préparé par Spray Pyrolysis a présenté des tailles de cristallites plus petite ce qui offre une surface spécifique plus grande. En effet, cette dernière caractéristique est désirable pour la dégradation des polluants. ZnO fixé par les deux méthodes Spray et Spray Pyrolysis a montré une bonne performance globale (adsorption+photocatalytique) vis-à-vis les polluants cibles en système individuels et en mélange binaire, cependant le ZnO préparé par la méthode Spray Pyrolysis a présenté de meilleurs rendements pour le colorant RB19 en solution individuelle et pour le mélange binaire. La forte intensité lumineuse impacte négativement sur la performance du processus photocatalytique. L'ajout de H_2O_2 n'a pas d'influence sur le rendement de dégradation.

5.6 Réutilisation et photostabilité du catalyseur dans le processus de décoloration du mélange binaire :

Plusieurs expériences de réutilisation ont été conçues pour évaluer la stabilité du matériau élaboré. Le taux de décomposition est resté stable (74,21%) après 20 cycles de réutilisation s'étalant sur une période de 148 h, comme le montre la figure 5.16 (a et b).

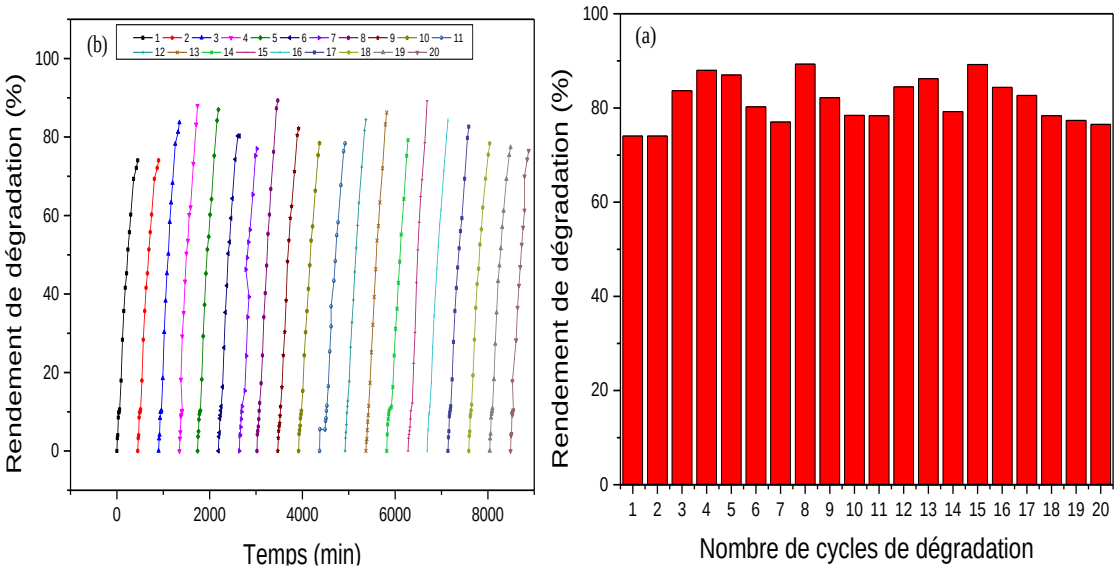


Figure 5. 16: Dégradation photocatalytique du mélange binaire de colorants en présence de la couche mince de ZnO préparé par Spray Pyrolysis en plusieurs cycles de réutilisation (P = 0,093 W), (a): Cinétiques de dégradation photocatalytique, (b): nombre de cycle de dégradation.

Par rapport aux études de recherche précédentes, la couche mince de ZnO synthétisé par Spray Pyrolysis fait partie des matériaux les plus stables. Cette stabilité élevée après utilisations répétées permet des applications à long terme.

Les deux diffractogrammes avant et après les cycles de réutilisation sont très similaires (Figure 5.17). Le matériau ZnO déposé sur la plaque de verre ne s'est pas dégradé ni changé au cours des 20 cycles de photocatalyse. Cela montre la robustesse du catalyseur déposé en couche mince qur une plaque de verre par la méthode Spray pyrolysis. Cela permet une réutilisation des NPS induisant une économie de réactif et de temps.

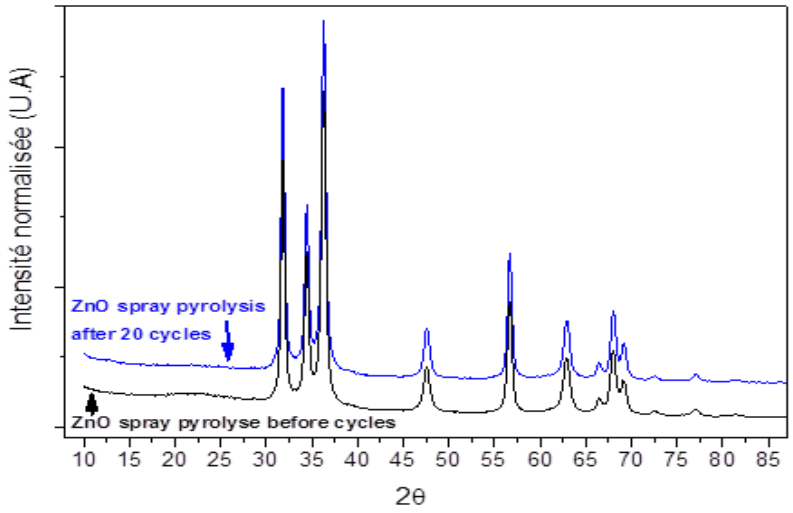


Figure 5. 17: spectre de DRX de nanoparticules de ZnO avant et après 20 cycles de photodégradation.

La reproductibilité des expériences photocatalytiques est confirmée et observée très clairement à travers les 20 cycles de photodégradion (± 4.17 %). Ben Ameur *et al*. (2019) [72] ont réalisé de nombreux cycles de réutilisation des couches minces de ZnO: Co (1%) dopé ZnO (CZO) et In (1%) dopé ZnO (IZO), les résultats ont montré qu'après trois cycles, la photo-dégradation reste quasi constante avec une chute ne dépassant pas (11%). Ravichandran *et al*. (2020) [45] ont étudié la photostabilité et la réutilisabilité du ZnO: Mo / rGO comme photocatalyseur. Les expériences de photodégradation ont été réalisées pendant quatre cycles. Même après le quatrième essai, le photocatalyseur déposé s'est avéré avoir une efficacité de dégradation d'environ 90% et 68% en 120 minutes pour les colorants bleus de méthylène et la rhodamine B respectivement.

5.7 Étude de biodégradabilité

Le rapport entre la demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO_5) et la demande chimique en oxygène (DCO) indique le niveau de biodégradabilité d'un échantillon. Un rapport DBO_5/DCO compris entre 0,4 et 1 indique une bonne biodégradabilité, ce qui signifie que l'échantillon peut être facilement traité par des boues activées. Dans notre cas, la biodégradabilité DBO_5/DCO du mélange binaire de colorants avant traitement est de 0,059 (figure (5.18) ce qui signifie que le mélange de colorants est non biodégradable. La solution finale présente un rapport élevé avec DBO_5/DCO égal à 0,833, ce qui indique que l'échantillon

final est biodégradable et peut être traité par les procédés conventionnelles adoptés dans les stations d'épuration. Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature [73–75].

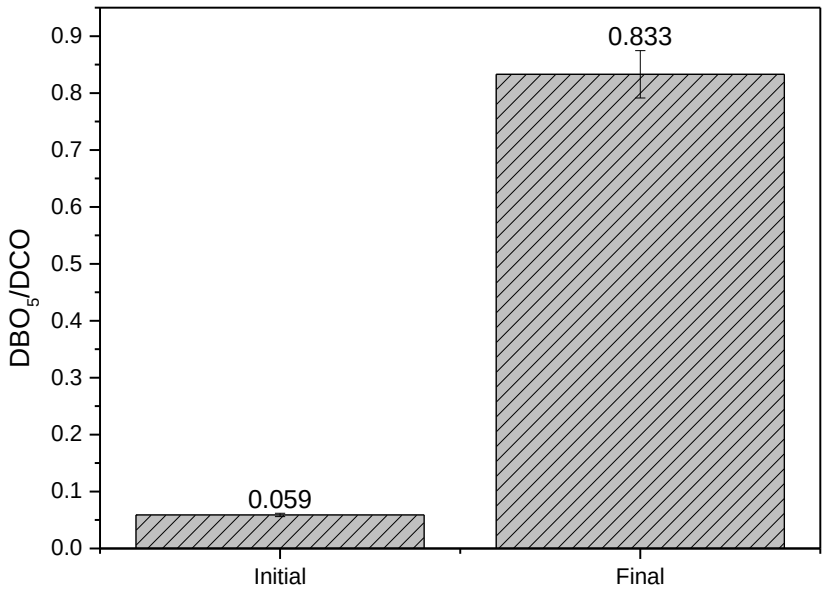


Figure 5. 18: test de biodégradabilité du mélange de colorants binaires avant et après dégradation photocatalytique (C_0 = (5_{RB19} / 5_{DR227}) mg.L^{-1}, P = 0,093 W).

5.8 Études de la phytotoxicité

Le mélange initial de colorants présente une phytotoxicité modérée avec les graines de cresson comme le montre la figure (5.19). Par ailleurs, nous notons une absence de phytotoxicité dans la solution traitée qui confirme l'efficacité du procédé photo-catalytique dans la réduction de la toxicité des polluants cibles. Naraginti *et al.*(2018) [76] ont étudié la phytotoxicité d'un antibiotique sulfaméthoxazole (SMX) et de du colorantazoique réactif-rouge-194 (RR194) avant et après photocatalyse. Les tests ont mis en évidence un pourcentage de germination plus faible chez *Phaseolus vulgaris* (40%), *Vignaradiata* (30%) et *Phaseoluslunatus* (30%) des graines traitées avec 50 mg.L^{-1} de SMX, par rapport aux graines traitées avec les solutions dégradées qui ont donné 100% de germination pour toutes les espèces étudiés. Les résultats avec 50 mg.L^{-1} de RR-194 ont également montré un pourcentage de germination plus faible chez *P. vulgaris* (40%), *V. radiata* (50%) et *P. lunatus* (30%) par rapport aux solutions traitées (100% de germination).

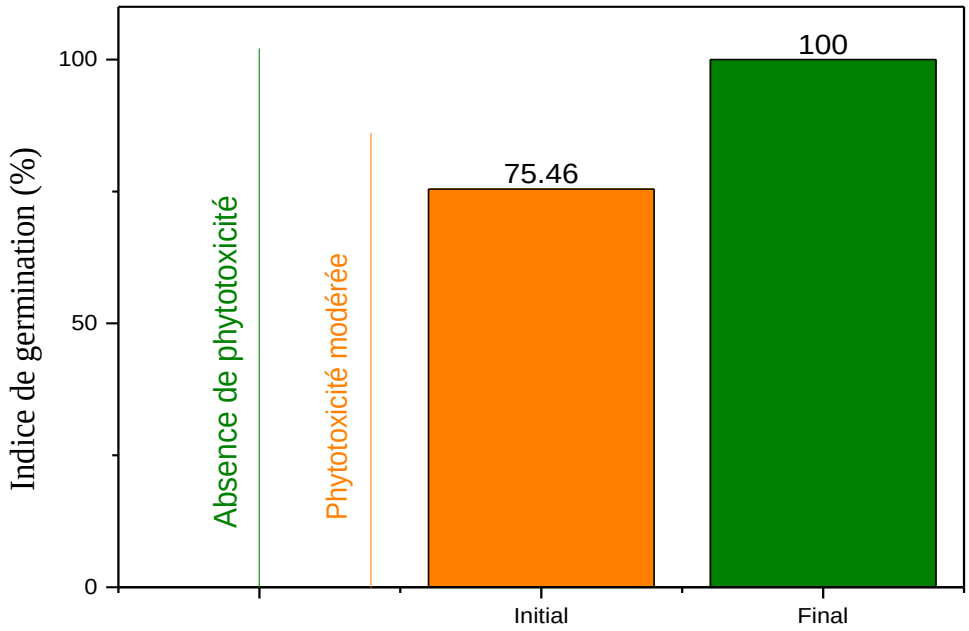


Figure 5. 19: test de phytotoxicité du mélange de colorants binaires avant et après dégradation photocatalytique (C_0 = (5 $_{RB19}$ / 5 $_{DR227}$) $mg.L^{-1}$, P = 0,093 W).

Saratale *et al.*(2018) [77] ont examiné la phytotoxicité avant et après le traitement photocatalytique du colorant Vert Réactif19A (RG19A) et des effluents textiles en utilisant *Phaseolus mungo* et *Sorghumvulgare*. Les résultats ont révélé que les produits générés après la dégradation photocatalytique du RG19A et des effluents textiles sont de nature moins toxique.

Conclusion

Les couches minces nanocristallines de ZnO ont été préparés sur un substrat de verre par deux techniques à savoir Spray Pyrolysis et Spray. Les nanoparticules de ZnO préparées ont été indexées au ZnO hexagonal wurtzite. Le DRX, Raman a été utilisés pour examiner la structure cristalline. La taille des grains et la morphologie de surface ont été analysés par SEM et TEM, et les propriétés optiques des films de ZnO ont été étudiées par Spectrophotométrie UV-Visible. L'analyse EDX et FT-IR n'a détecté aucune impureté dans les deux échantillons. Le ZnO déposé par Spray contient plus de lacunes d'oxygène analysées par RPE et XPS qui peuvent être liées à la différence de température de synthèse des deux échantillons de ZnO. La couche mince de ZnO préparée par Spray Pyrolysis a montré un meilleur rendement global

(adsoprtion+photocatalyse). Ce rendement de dégradation des colorants traités peut s'expliquer sur la base des tailles des cristallites car elles offre une surface spécifique plus grande ce qui facile l'adsorption et la dégradation des molécules. Le mélange binaire de colorants après photodégradation (390 min) est biodégradable. Le matériau élaboré présente une photo-stabilité élevée même après 20 cycles de réutilisation (148h). Une absence de phytotoxicité dans le mélange des colorants binaires traitée a été observée. Cette étude rapporte un processus de décoloration économique et écologique qui peut ouvrir une voie intéressante pour l'utilisation des catalyseurs ZnO immobilisé dédié au traitement des effluents contenant des molécules organiques récalcitrantes.

Dans le but de pouvoir passer au couplage des procédés photocatalytique et biologique, une étude paramétrique de la dégradation de la molécule RB19 par biostimulation en utilisant les tiges de datte comme biostimulant est nécessaire afin d'estimer le potentiel de ce procédé à dégrader le polluant cible et proposer par la suite un traitement global du couplage des deux procédés étudiés.

Références

[1] A. Maroudas, P.K. Pandis, A. Chatzopoulou, L.R. Davellas, G. Sourkouni, C. Argirusis, Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction, Ultrason. Sonochem. 71 (2021) 105367. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105367.

[2] S. Dursun, S.N. Koyuncu, İ.C. Kaya, G.G. Kaya, V. Kalem, H. Akyildiz, Production of CuO–WO3 hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis, J. Water Process Eng. 36 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101390.

[3] T.R. Waghmode, M.B. Kurade, R.T. Sapkal, C.H. Bhosale, B.H. Jeon, S.P. Govindwar, Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red, J. Hazard. Mater. 371 (2019) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.004.

[4] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: In situ photoconductivity study of TiO2 during oxidation of isobutane into acetone, J. Catal. 60 (1979) 369–377. https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90161-1.

[5] A. Rani, K. Singh, A.S. Patel, A. Chakraborti, S. Kumar, K. Ghosh, P. Sharma, Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO2 decorated MoS2 nanocomposites, Chem. Phys. Lett. 738 (2020) 136874. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136874.

[6] A. Tab, B. Bellal, C. Belabed, M. Dahmane, M. Trari, Visible light assisted photocatalytic degradation and mineralization of Rhodamine B in aqueous solution by Ag3PO4, Optik (Stuttg). 214 (2020) 164858. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164858.

[7] S. Gholamian, M. Hamzehloo, A. Farrokhnia, Enhanced visible-light photocatalysis of TiO2/Fe3O4/BiOI nanocomposites as magnetically recoverable for the degradation of dye pollutants, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 104937. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104937.

[8] M. Ismail, Z. Wu, L. Zhang, J. Ma, Y. Jia, Y. Hu, Y. Wang, High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition, Chemosphere. 228 (2019) 212–218. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.121.

[9] J.P.C. Moura, R.Y.N. Reis, A.E.B. Lima, R.S. Santos, G.E. Luz, Improved photoelectrocatalytic properties of ZnO/CuWO4 heterojunction film for RhB degradation, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 401 (2020) 112778. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112778.

[10] P. Raizada, S. Sharma, A. Kumar, P. Singh, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, Performance improvement strategies of CuWO4 photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104230. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104230.

[11] N. Li, R. Li, J. Zhao, L. Liang, Y. Yu, L. Kong, G. Chen, B. Yan, Multi-interface Mn3O4@ZnO/TiO2 with controllable charge transfer routes for highly selective denitrification under ultrasonic-assisted visible light photocatalysis, Chem. Eng. J. 394 (2020) 124997. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124997.

[12] A. Di Mauro, C. Farrugia, S. Abela, P. Refalo, M. Grech, L. Falqui, V. Privitera, G. Impellizzeri, Synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite by low-temperature atomic layer deposition for possible photocatalysis applications, Mater. Sci. Semicond. Process. 118 (2020) 105214. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105214.

[13] C.M. Taylor, D. Mattia, J. Wenk, Photocatalytic immobilised TiO2 nanostructures via fluoride-free anodisation, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 103798. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103798.

[14] M.L. Tran, C.C. Fu, L.Y. Chiang, C. Te Hsieh, S.H. Liu, R.S. Juang, Immobilization of TiO2and TiO2-GO hybrids onto the surface of acrylic acid-grafted polymeric membranes for pollutant removal: Analysis of photocatalytic activity, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104422. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104422.

[15] F.C.S.M.R. Lopes, M. da G.C. da Rocha, P. Bargiela, H. Sousa Ferreira, C.A. de M. Pires, Ag/TiO2 photocatalyst immobilized onto modified natural fibers for photodegradation of anthracene, Chem. Eng. Sci. 227 (2020) 115939. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115939.

[16] J.J. Alvear-Daza, D. Pais-Ospina, D.A. Marín-Silva, A. Pinotti, L. Damonte, L.R. Pizzio, P. Osorio-Vargas, J.A. Rengifo-Herrera, Facile photocatalytic immobilization strategy for P-25 TiO2 nanoparticles on low density polyethylene films and their UV-A photo-induced super hydrophilicity and photocatalytic activity, Catal. Today. (2020) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.029.

[17] S. Sandhu, S. Krishnan, A. V. Karim, A. Shriwastav, Photocatalytic denitrification of water using polystyrene immobilized TiO2as floating catalyst, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104471. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104471.

[18] O. Ounas, B. Lekhlif, J. Jamal-Eddine, The facile immobilization of ZnO into a polymer surface for photodegradation of organic contaminants, Mater. Today Proc. 30 (2019) 816–822. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.179.

[19] J. Liu, Y. Zhao, J. Ma, Y. Dai, J. Li, J. Zhang, Flower-like ZnO hollow microspheres on ceramic mesh substrate for photocatalytic reduction of Cr(VI) in tannery wastewater,

Ceram. Int. 42 (2016) 15968–15974. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.098.

[20] A. Khataee, M. Kıranşan, S. Karaca, M. Sheydaei, Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 74 (2017) 196–204. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014.

[21] T. Aissani, I. Yahiaoui, F. Boudrahem, L. Yahia Cherif, F. Fourcad, A. Amrane, F. Aissani-Benissad, Sulfamethazine degradation by heterogeneous photocatalysis with ZnO immobilized on a glass plate using the heat attachment method and its impact on the biodegradability, React. Kinet. Mech. Catal. 131 (2020) 471–487. https://doi.org/10.1007/s11144-020-01842-4.

[22] S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, Appl. Catal. A Gen. 462–463 (2013) 178–195. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039.

[23] O. Sacco, V. Vaiano, M. Matarangolo, ZnO supported on zeolite pellets as efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis, Sep. Purif. Technol. 193 (2018) 303–310. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.056.

[24] O. Tokode, R. Prabhu, L.A. Lawton, P.K.J. Robertson, A photocatalytic impeller reactor for gas phase heterogeneous photocatalysis, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 3942–3948. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.068.

[25] P. Bansal, A. Verma, Pilot-scale single-step reactor combining photocatalysis and photo-Fenton aiming at faster removal of Cephalexin, J. Clean. Prod. 195 (2018) 540–551. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.219.

[26] I.Y. Habib, J. Burhan, F. Jaladi, C.M. Lim, A. Usman, N.T.R.N. Kumara, S.C.E. Tsang, A.H. Mahadi, Effect of Cr doping in CeO2 nanostructures on photocatalysis and H2O2 assisted methylene blue dye degradation, Catal. Today. (2020) 1–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.008.

[27] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, Comparison of Direct Yellow 12 dye degradation efficiency using UV/semiconductor and UV/H2O2/semiconductor systems, Desalination. 252 (2010) 157–162. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.009.

[28] S. Cherif, H. Yazid, G. Rekhila, Z. Sadaoui, M. Trari, Optik The optical and photo-electrochemical characterization of nano-ZnO particles and its application to degradation of Reactive Blue 19 under solar light, Optik (Stuttg). 238 (2021) 166751. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166751.

[29] R. Shashanka, H. Esgin, V.M. Yilmaz, Y. Caglar, Fabrication and characterization of green synthesized ZnO nanoparticle based dye-sensitized solar cells, J. Sci. Adv. Mater.

Devices. 5 (2020) 185–191. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.04.005.

[30] M.C. Uribe-López, M.C. Hidalgo-López, R. López-González, D.M. Frías-Márquez, G. Núñez-Nogueira, D. Hernández-Castillo, M.A. Alvarez-Lemus, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 404 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866.

[31] E. Vidhya, S. Vijayakumar, S. Prathipkumar, P.K. Praseetha, Green way biosynthesis: Characterization, antimicrobial and anticancer activity of ZnO nanoparticles, Gene Reports. 20 (2020) 100688. https://doi.org/10.1016/j.genrep.2020.100688.

[32] A. Awasthi, P. Sharma, L. Jangir, Kamakshi, G. Awasthi, K.K. Awasthi, K. Awasthi, Dose dependent enhanced antibacterial effects and reduced biofilm activity against Bacillus subtilis in presence of ZnO nanoparticles, Mater. Sci. Eng. C. 113 (2020) 111021. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111021.

[33] I. Loyola Poul Raj, A. Jegatha Christy, R. David Prabu, N. Chidhambaram, M. Shkir, S. AlFaify, A. Khan, Significance of Ni doping on structure-morphology-photoluminescence, optical and photocatalytic activity of CBD grown ZnO nanowires for opto-photocatalyst applications, Inorg. Chem. Commun. 119 (2020) 108082. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108082.

[34] M. Malakootian, M. Khatami, H. Mahdizadeh, A. Nasiri, M. Amiri Gharaghani, A study on the photocatalytic degradation of p-Nitroaniline on glass plates by Thermo-Immobilized ZnO nanoparticle, Inorg. Nano-Metal Chem. 50 (2020) 124–135. https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1662807.

[35] V. Mata, A. Maldonado, M. de la Luz Olvera, Deposition of ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique. Effect of the milling speed and time and its application in photocatalysis, Mater. Sci. Semicond. Process. 75 (2018) 288–295. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.038.

[36] N. Yudasari, D.S. Kennedy, M.M. Suliyanti, Pulse laser deposition (PLD) technique for ZnO photocatalyst fabrication, J. Phys. Conf. Ser. 1191 (2019). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012009.

[37] L. Lima, L. de S. Caldas, A. Alí, J. Barreto, R. Freitas, A. Mazzarella, G. Felix, V. Carozo, F. Stavale, Growth and Raman spectroscopy of ultrathin ZnO(0001) films on Ag(001), Surf. Sci. 704 (2021) 121748. https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121748.

[38] R.L. de S. e. Silva, A. Franco, Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics, Mater. Sci. Semicond. Process. 119 (2020) 105227. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105227.

[39] B.S. Mwankemwa, F.J. Nambala, F. Kyeyune, T.T. Hlatshwayo, J.M. Nel, M. Diale, Influence of ammonia concentration on the microstructure, electrical and raman properties of low temperature chemical bath deposited ZnO nanorods, Mater. Sci. Semicond. Process. 71 (2017) 209–216. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.005.

[40] G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, T. Ahamad, S.I. Al-Saeedi, G.M. Al-Senani, N.S. Al-kadhi, F.J. Stadler, Facile fabrication of Zr2Ni1Cu7 trimetallic nano-alloy and its composite with Si3N4 for visible light assisted photodegradation of methylene blue, J. Mol. Liq. 272 (2018) 170–179. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.063.

[41] C.C. Wang, F.S. Shieu, H.C. Shih, Ag-nanoparticle enhanced photodegradation of ZnO nanostructures: Investigation using photoluminescence and ESR studies, J. Environ. Chem. Eng. (2020) 104707. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104707.

[42] W. Lopes de Almeida, N.S. Ferreira, F.S. Rodembusch, V. Caldas de Sousa, Study of structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by an eco-friendly tapioca-assisted route, Mater. Chem. Phys. 258 (2021) 123926. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123926.

[43] C. Rodwihok, K. Charoensri, D. Wongratanaphisan, W.M. Choi, S.H. Hur, H.J. Park, J.S. Chung, Improved photocatalytic activity of surface charge functionalized ZnO nanoparticles using aniline, J. Mater. Sci. Technol. 76 (2021) 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.041.

[44] A. Mohammadzadeh, M. Khoshghadam-Pireyousefan, B. Shokrianfard-Ravasjan, M. Azadbeh, H. Rashedi, M. Dibazar, A. Mostafaei, Synergetic photocatalytic effect of high purity ZnO pod shaped nanostructures with H2O2 on methylene blue dye degradation, J. Alloys Compd. 845 (2020) 156333. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156333.

[45] D.S. Vasanthi, K. Ravichandran, P. Kavitha, S. Sriram, P.K. Praseetha, Combined effect of Cu and N on bandgap modification of ZnO film towards effective visible light responsive photocatalytic dye degradation, Superlattices Microstruct. 145 (2020) 106637. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106637.

[46] A. Omerzu, R. Peter, D. Jardas, I. Turel, K. Salamon, M. Podlogar, D. Vengust, I. Jelovica Badovinac, I. Kavre Piltaver, M. Petravic, Large enhancement of photocatalytic activity in ZnO thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition, Surfaces and Interfaces. 23 (2021) 100984. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100984.

[47] Q.K. Doan, M.H. Nguyen, C.D. Sai, V.T. Pham, H.H. Mai, N.H. Pham, T.C. Bach, V.T. Nguyen, T.T. Nguyen, K.H. Ho, T.H. Tran, Enhanced optical properties of ZnO nanorods decorated with gold nanoparticles for self cleaning surface enhanced Raman applications, Appl. Surf. Sci. 505 (2020) 144593.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144593.

[48] F.U. Khan, Z.U.H. Khan, J. Ma, A.U. Khan, M. Sohail, Y. Chen, Y. Yang, X. Pan, An Astragalus membranaceus based eco-friendly biomimetic synthesis approach of ZnO nanoflowers with an excellent antibacterial, antioxidant and electrochemical sensing effect, Mater. Sci. Eng. C. 118 (2021) 111432. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111432.

[49] S. Rajamanickam, S.M. Mohammad, Z. Hassan, Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method, Colloids Interface Sci. Commun. 38 (2020) 100312. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100312.

[50] Y. Wang, H. Xu, G. Zan, T. Wu, Q. Wu, A pie-like structure double-sidedly assembled with ZnO-nanodisks vertically on Cu-nanoplates and its photochemical properties, Chemosphere. 259 (2020) 127292. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127292.

[51] T. Zaheer, M. Imran, K. Pal, M.S. Sajid, R.Z. Abbas, A.I. Aqib, M.A. Hanif, S.R. Khan, M.K. Khan, Z. ud D. Sindhu, S. ur Rahman, Synthesis, characterization and acaricidal activity of green-mediated ZnO nanoparticles against Hyalomma ticks, J. Mol. Struct. 1227 (2021) 129652. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129652.

[52] D. Zhao, W. Liu, G. Zhu, Y. Zhang, Y. Wang, W. Zhou, C. Xu, S. Xie, B. Zou, Surface plasmons promoted single-mode polariton lasing in a subwavelength ZnO nanowire, Nano Energy. 78 (2020) 105202. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105202.

[53] B. Sahoo, S.K. Pradhan, D.K. Mishra, S.K. Sahoo, R.R. Nayak, D. Behera, Mutual effect of solvent and Fe-In codoping on structural, optical and electronic properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, Optik (Stuttg). 228 (2021) 166134. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166134.

[54] H. Widiyandari, S. Wijayanti, A. Prasetio, A. Purwanto, ZnO hollow sphere prepared by flame spray pyrolysis serves as an anti-reflection layer that improves the performance of dye-sensitized solar cells, Opt. Mater. (Amst). 107 (2020) 110077. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110077.

[55] X. Rong, F. Qiu, J. Rong, X. Zhu, J. Yan, D. Yang, Enhanced visible light photocatalytic activity of W-doped porous g-C3N4 and effect of H2O2, Mater. Lett. 164 (2016) 127–131. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.131.

[56] V.N. Krasil'nikov, T. V. Dyachkova, A.P. Tyutyunnik, O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova, I. V. Baklanova, Y.A. Perevozchikova, S.M. Emelyanova, H.W. Weber, V. V. Marchenkov, Magnetic and optical properties as well as EPR studies of polycrystalline ZnO synthesized from different precursors, Mater. Res. Bull. 97 (2018) 553–559. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.061.

[57] Z. Remes, M. Buryi, N. Neykova, J. Stuchlik, J. Micova, H.S. Hsu, Room temperature plasma hydrogenation – An effective way to suppress defects in ZnO nanorods, Mater. Today Proc. 33 (2020) 2481–2483. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.758.

[58] Q. Sun, T. Tian, L. Zheng, Z. Man, G. Li, M. Barré, J. Dittmer, A. Bulou, A.H. Kassiba, Electronic active defects and local order in doped ZnO ceramics inferred from EPR and 27 Al NMR investigations, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 3070–3076. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.024.

[59] E. Cerrato, M.C. Paganini, E. Giamello, Photoactivity under visible light of defective ZnO investigated by EPR spectroscopy and photoluminescence, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 397 (2020) 112531. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112531.

[60] S. Ibrahim, P. Bonnet, M. Sarakha, C. Caperaa, G. Monier, A. Bousquet, Tailoring the structural and optical properties of bismuth oxide films deposited by reactive magnetron sputtering for photocatalytic application, Mater. Chem. Phys. 243 (2020) 122580. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122580.

[61] W. Lou, A. Kane, D. Wolbert, S. Rtimi, A.A. Assadi, Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 122 (2017) 213–221. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.010.

[62] H. Zeghioud, A.A. Assadi, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, S. Rtimi, Reactive species monitoring and their contribution for removal of textile effluent with photocatalysis under UV and visible lights: Dynamics and mechanism, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 365 (2018) 94–102. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.031.

[63] W. Fritzke, E.G. Salla, M.D. Bagatini, B. da Silva Rosa Bonadiman, E. Skoronski, L.S. Moroni, A.P. Kempka, Peroxidase of Cedrela fissilis leaves: Biochemical characterization and toxicity of enzymatically decolored solution of textile dye Brilliant Sky-Blue G, Biocatal. Agric. Biotechnol. 24 (2020) 101553. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101553.

[64] S. Sharma, N. Khare, Hierarchical Bi2S3 nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of Rhodamine B and Methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 3336–3347. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.012.

[65] S. Wang, F. Teng∗, Y. Zhao, Effects of molecule structure and charging property on adsorption and photocatalytic degradation of dye mixture wastewater, RSC Adv. (2015) 35.

[66] C.H. Nguyen, C.C. Fu, R.S. Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange

by palladium-doped TiO2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, J. Clean. Prod. 202 (2018) 413–427. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.110.

[67] S. Bargozideh, M. Tasviri, S. Shekarabi, H. Daneshgar, Magnetic BiFeO3decorated UiO-66 as a p-n heterojunction photocatalyst for simultaneous degradation of a binary mixture of anionic and cationic dyes, New J. Chem. 44 (2020) 13083–13092. https://doi.org/10.1039/d0nj02594a.

[68] M.B. Zaman, R. Poolla, Morphological tuning of hydrothermally derived visible light active Cu2SnS3 nanostructures and their applications in photocatalytic degradation of reactive industrial dyes, Opt. Mater. (Amst). 104 (2020) 109853. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109853.

[69] G. Alhakimi, L.H. Studnicki, M. Al-Ghazali, Photocatalytic destruction of potassium hydrogen phthalate using TiO2 and sunlight: Application for the treatment of industrial wastewater, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 154 (2003) 219–228. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00329-5.

[70] M.N. Rashed, Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO2 under different solar irradiation sources, Int. J. Phys. Sci. 2 (2007) 73–81.

[71] A.M.A. Abdelsamad, T.A. Gad-Allah, F.A. Mahmoud, M.I. Badawy, Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films, J. Water Process Eng. 25 (2018) 88–95. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.07.002.

[72] S. Ben Ameur, H. BelHadjltaief, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk, H. Guermazi, S. Guermazi, Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and In doped ZnO thin films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations, Heliyon. 5 (2019) e01912. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01912.

[73] A.S. Anjana Anand, S. Adish Kumar, J. Rajesh Banu, G. Ginni, The performance of fluidized bed solar photo Fenton oxidation in the removal of COD from hospital wastewaters, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 8236–8242. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1021843.

[74] A. Arques, A.M. Amat, A. García-Ripoll, R. Vicente, Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 447–452. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.046.

[75] D. Salazar-Beltrán, L. Hinojosa-Reyes, F. Maya-Alejandro, G. Turnes-Palomino, C. Palomino-Cabello, A. Hernández-Ramírez, J.L. Guzmán-Mar, Automated on-line monitoring of the TiO2-based photocatalytic degradation of dimethyl phthalate and diethyl phthalate, Photochem. Photobiol. Sci. 18 (2019) 863–870.

https://doi.org/10.1039/c8pp00307f.

[76] S. Naraginti, Y. Li, G.L. Puma, Photocatalytic mineralization and degradation kinetics of sulphamethoxazole and reactive red 194 over silver-zirconium co-doped titanium dioxide: Reaction mechanisms and phytotoxicity assessment, Ecotoxicol. Environ. Saf. 159 (2018) 301–309. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.062.

[77] R.G. Saratale, G.S. Ghodake, S.K. Shinde, S.K. Cho, G.D. Saratale, A. Pugazhendhi, R.N. Bharagava, Photocatalytic activity of CuO/Cu(OH)2 nanostructures in the degradation of Reactive Green 19A and textile effluent, phytotoxicity studies and their biogenic properties (antibacterial and anticancer), J. Environ. Manage. 223 (2018) 1086–1097. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.072.

Chapitre 6 : Couplage du traitement biologique par biostimulation avec le traitement photocatalytique

Introduction

La prise de conscience du fait que la pollution de l'environnement est une menace mondiale pour la santé publique a donné lieu à de nouvelles techniques et méthode de traitement apportant de nouvelles idées de restauration de l'environnement à la fois économiques et écologiques. Il existe plusieurs procédés de traitements des effluents textiles qui ont été étudiés et développés par les chercheurs [1]. Les méthodes physiques comme l'adsorption est largement utilisé dans les industries, néanmoins ce procédé est considéré comme un transfert de pollution de l'état liquide à l'état solide [2]. De plus, cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [3]. La filtration membranaire qui ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [4] qui toutefois génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [5–7].

Les méthodes chimiques d'oxydation classiques consistent en l'utilisation d'un agent oxydant comme le Cl_2, O_2, H_2O_2 et l'ozone O_3. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants [8].

Le traitement biologique par boues activées est largement utilisé dans toutes les stations d'épurations des eaux usées à travers le monde en raison de son efficacité à éliminer une grande variété et types de polluants organiques, son faible cout, et sa simple mise en œuvre.

Dans les conditions favorables, les microorganismes sont en effet capables de dégrader une grande variété de composés organiques. Cependant la majorité des colorants sont des composés organiques très stables et non biodégradables [2]. Néanmoins, beaucoup de recherche ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [7,8]. Les colorants anthraquinoniques sont les colorants les plus résistants à la dégradation à cause de leur structure aromatique spéciale [3,9].

Le traitement biologique par biostimulation est une technique d'amélioration qui consiste à ajouter un co-substrat pour stimuler la prolifération bactérienne.

Les procédés d'oxydation avancés reposent sur la production des radicaux hydroxyles très puissant non sélectifs qui attaquent toute sorte de matière organique et inorganique [10]. La photocatalyse est une réaction qui peut être catalysée par des matériaux semi-conducteurs [11].

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des catalyseurs les plus utilisés, présentant de meilleurs efficacité de dégradation supérieure à celle du TiO_2 dans les cas cités dans [12,13].

Cependant, comme ces réactions dépendent de la lumière, les colorants présents dans les eaux usées textiles interfèrent avec la pénétration de la lumière, par conséquent l'efficacité de décoloration peut diminuer [14]. En effet, la présence de solides ou une concentration très élevée de polluants limite fortement la pénétration de la lumière à travers le mélange réactif, affectant ainsi considérablement l'efficacité du processus.

En résumé, pour obtenir une bonne dégradation des colorants par photocatalyse, il faut plus de consommation d'énergie et de temps. Pour ces raisons, le couplage des processus biologiques et photocatalytiques pourrait être une bonne alternative.
Compte tenu des enjeux évoqués ci-dessus, le couplage d'un traitement biologique avec un traitement photo-catalytique pourrait représenter une alternative prometteuse pour le traitement des effluents industriels. Dans ce cas, le processus biologique pourrait réduire simultanément le contenu organique initial et la turbidité des eaux usées à un niveau approprié pour le traitement photo-catalytique qui, d'autre part, assurerait la minéralisation des espèces organiques récalcitrantes à la dégradation biologique. De cette façon, l'intégration de différentes technologies pourraient permettre de surmonter les inconvénients de ces méthodes utilisées séparément.

l'objectif de cette étude consiste à: (i) Évaluer la dégradation du colorant Bleu Réactif 19 (RB19) par le procédé biologique tout en apportant une nouvelle idée innovante, qui consiste en l'ajout des pédicelles de datte comme co-substrat dans le milieu de culture afin de stimuler le développement des microorganismes responsables de la sécrétion des enzymes ligninolytiques responsables de la destruction des cycles aromatiques de la lignine, et par conséquent favoriser la biodégradation du colorant anthraquinonique (RB19). Les pédicelles de dattes coupés en petits dés (2mm) sont utilisés dans cette étude comme co-substrat organique et support pour les microorganismes. (ii) Proposer un traitement séquentiel biologique et photocatalytique pour les eaux usées textiles contenant des concentrations élevées en colorants textiles.

6.1 Préparation des réacteurs biologiques

6.1.1 Caractéristiques physico-chimiques des pédicelles de dattes

Le sud algérien est connu par la production de très bonne qualité des dattes. Selon les statistiques la production des dattes est passée de 600096 tonnes en 2012 à 11000000 tonnes en 2017 [15] Les pédicelles de dattes sont des déchets récupérés dans les unités de conditionnement de dattes, ils sont ensuite rincés à l'eau et séchés à 105 °C. Après séchage ils sont coupés en petits dés (2mm)et utilisés comme co-substrat dans la dégradation biologique du colorant textile RB19.

Les pédicelles de dattes font partie des matériaux ligno-cellulosiques, leurs caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau (6.1)

Tableau 6. 1: Caractéristiques physico-chimiques des pédicelles de dattes coupés en petits dés.

Dimension moyenne des particules (mm)	2
Humidité (%massique)	14,74
Densité apparente (g/cm3)	0,362
Matière volatil (MV en %massique)	98

Les pourcentages massiques des pédicelles de dattes en cellulose hémicellulose, lignine, sucres totaux (ST), matières azotées totales (MAT) et phosphore sont regroupés dans le tableau (6.2) [16].

Tableau 6. 2: Résultats de l'analyse chimique des pédicelles de dattes

Paramètres	**Cellulose**	**Hémicellulose**	**Lignine**	**ST**	**MAT**	**Phosphore**
% massique	18,76	18,97	9,54	41,84	3,9	0,003

Les pédicelles de dattes présentent une forte proportion en matières volatiles (Tableau 6.1) du fait de leur composition en matière organique importante et variée (Tableau 6.2) ce qui permettra le développement et la fixation d'un consortium de microorganismes qui offre une activité biologique plus importante que celle obtenue en utilisant une source de carbone de composition unique comme le glucose par exemple.

Nous constatons que le pourcentage de cellulose, hémicellulose et ST est important, et par conséquent la présence de sucre assimilable résultant de leur hydrolyse [17] pourra favoriser

le développent des communautés bactériennes responsable de la dégradation biologique du colorant utilisé. En effet L'oxydation des colorants synthétiques (notamment azoïques) par les champignons de putréfaction blanche implique l'expression d'enzymes lignolytiques extracellulaires non spécifiques : les peroxydases telles que la LiP et La MnP ou les phénoloxydases tels que la laccase.

6.1.2 Procédure expérimentale

Les expériences sont réaliséesdansdes flacons en verre de 100 ml. Les échantillons les pédicelles de dattes sont introduits dans un mélange boue-milieu nutritif- colorant (RB19). L'ensemble est ensuite mis dans l'incubateur à 30°C. Afin de minimiser l'évaporation, nous introduisons dans l'incubateur un bécher remplit d'eau.

Le milieu nutritif, en respectant un rapport C/N/P = 100/5/1 est ajouté dans le but d'apporter les minéraux essentiels au développement des micro-organismes dans le réacteur qui ne contient pas de pédicelles. Le milieu nutritif contient une source de potassium et de phosphore (KH_2PO_4), une source d'azote ((NH_4NO_3), une source de magnésium et de soufre ($MgSO_4$), une source de sodium (NaH_2PO_4), et un tampon pH qui permet de maintenir un pH correct voir optimum(KH_2PO_4).

Des prélèvements journaliers de la solution sont effectués. Les solutions prélevées sontcentrifugées à une vitesse de 9000 tr/min pendant 15 minutes avantd'être analysées. Les concentrations résiduelles de Remazol sont déterminées par spectrophotométrie UV/Visible (2120 UV Optizen III, South Korea) à la longueur d'onde de 590 nm. Le rendement d'élimination du Bleu Rémazol R(%) est calculé par la formule suivante (Éq. 6.1) :

$$\text{Yield (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \qquad \text{Éq. 6.1}$$

Avec :

C_o : Concentration initiale du colorant dans la solution (mg/l).

C_t : Concentration du colorant dans la solution au temps t (mg/l).

Les mesures du pH ont été également faites à chaque prélèvement.

6.1.3 Composition du milieu nutritif

Le milieu nutritif utilisé dans les essais de biodégradation a la composition suivante par litre : 2,1 g de Na_2HPO (PanreacQuímica, S.A., Barcelone Espagne) ; 1,4 g de KH_2PO_4 (Panréac); 0,2 g de $MgSO_4 \cdot 7H2O$ (ScharlauChemie S.A., Barcelone, Espagne); 0,5 g $(NH4)_2SO_4$ (Scharlau),

6.1.4 Les boues activées

Les boues activées ont été prélevées de la sortie du bassin d'aération de la station d'épuration des eaux de Réghaia, Alger, puis transporté dans une glacière jusqu'au laboratoire.

Les boues activées sont une matrice complexe, dont la composition varie en fonction de la composition des effluents traitées, des traitements effectués, des saisons, etc. La présence d'interférents, comme par exemple de la matière carbonée, des métaux, de l'azote organique, ammoniacal ou des nitrates, et du phosphore sous forme de phosphates ou d'orthophosphates peuvent également influencer les résultats. Afin de s'affranchir au maximum de ces interférences, les boues fraichement recueillies sont lavées à l'eau. Après décantation, le surnageant est retiré, puis le culot (les boues) est à nouveau lavé à l'eau et bien mélangé. Le mélange est centrifugé pendant 15 min et l'eau surnageant jetée. On réitère cette opération 3 fois.

La quantité de matière sèche est préalablement déterminée afin de connaitre la concentration initiale des boues dans les échantillons prélevés. A partir de cette concentration, le volume de boues à introduire dans les réacteurs peut être déterminé.

6.1.5 Analyses physicochimiques

La détermination de la concentration de l'azote ammoniacal, phosphates, sulfates, nitrites et nitrates a été réalisé par les dosages conventionnels et analysés par spectrophotomètre à 430, 824, 650, 441 et 415 respectivement [18], l'analyse de la DCO et DBO_5 est réalisée selon les méthodes normalisées [18].

6.2 Test du couplage du traitement biologique et le traitement photo-catalytique

La solution du colorant RB19 issue du traitement biologique (6 jours) est centrifugée pour éliminer les agglomérats des microorganismes et les autres solides en suspension. La photocatalyse solaire est ensuite appliquée, en utilisant 1 $g.L^{-1}$ du semi-conducteur ZnO. A ce stade deux expériences ont été menées : la photocatalyse en absence et en présence de H_2O_2.

Après 3 h, la solution est centrifugée. Les eaux usées traitées sont analysées, tandis que le catalyseur est récupéré et recyclé dans le procédé.

Le semi-conducteur ZnO a été préparé selon la méthode détaillée dans le Chapitre 2.

6.3 Biodégradation du colorant Bleu Réactif19 en utilisant les pédicelles de datte comme biostimulant

6.3.1 Effet de l'ajout des pédicelles de datte

La première expérience est réalisée dans le but de montrer l'efficacité de la biodégradation du Bleu Réactif 19 en présence des pédicelles de dattes comme co-substrat. Nous avons représenté sur la figure 6.1 l'évolution du rendement d'élimination du RB19 avec et sans co-substrat.

Nous remarquons qu'après une phase d'adaptation relativement rapide pour les microorganismes évoluant dans le milieu qui contient les pédicelles de dattes, il se produit une augmentation importante de la vitesse de croissance qui se manifeste par une élimination de 60% du colorant au bout de six jours.

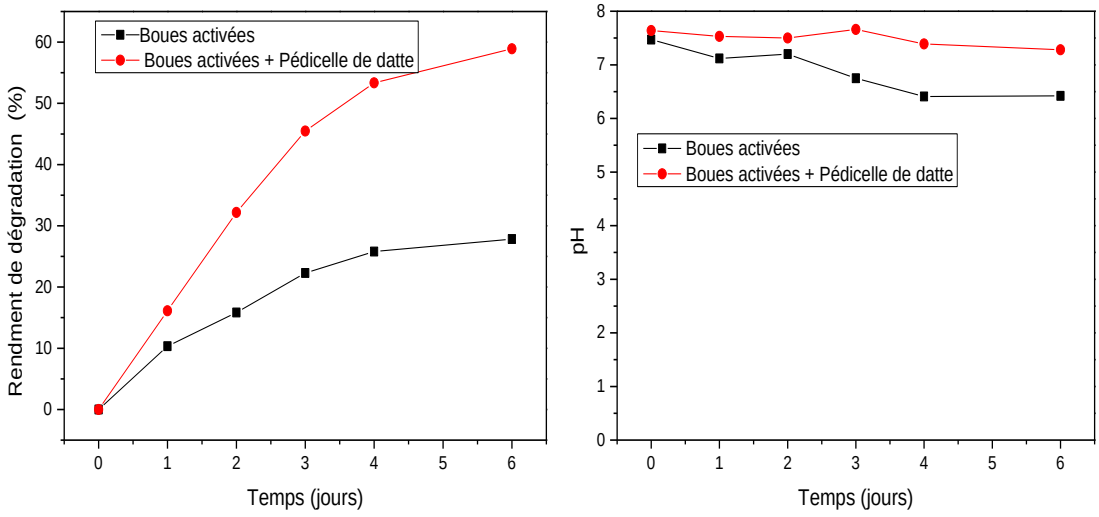


Figure 6. 1: Evolution de la dégradation du RB19 en utilisant deux milieux différents par la mesure du rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30°C, 1 g.L^{-1} de boues activées, 0,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).

Cependant en absence des pédicelles de dattes les microorganismes semblent s'adapter lentement au milieu, le rendement d'élimination du Rémazol augmente progressivement pour atteindre à partir du sixième jour d'incubation un rendement de 28%.

L'utilisation des pédicelles de dattes comme co-substrat permet d'enrichir le milieu réactionnel avec les nutriments et une source de carbone variée et assimilable par les bactéries, ce qui stimule la prolifération des microorganismes responsables de la dégradation du colorant tout en maintenant un pH neutre dans le milieu (figure 6.1).

Afin d'examiner si les molécules de colorant ont été biosorbées ou biologiquement dégradées, l'éclatement des cellules de microorganismes est réaliséparsonificationà la fin des expériences de la biodégradation en présence d'un solvant. L'analyse du contenant des cellules bactériennes permet de vérifier la présence ou l'absence de la molécule du colorant [19]. La boue a été lavée plusieurs fois par l'eau distillée, centrifugé et mise ensuite dans le bain d'ultrason (Elmasonic S 60 H) à 37 KHz pendant 1 min en utilisant l'eau distillée comme solvant.

L'analyse du contenant des cellules à la fin de l'expérience montre que la quantité de RB19 biosorbée est négligeable (0.84 mg) devant la quantité biologiquement éliminée (12 mg).

6.3.2 Effet de la masse des boues activées

Accroitre la masse des boues c'est amplifier le nombre des microorganismes responsable de l'abattement de la pollutiondans le milieu. Nous avons augmenté la masse des boues activées jusqu'à 4 $g.L^{-1}$ pour examiner l'effet de la masse des microorganismes sur la dégradation du colorant RB19 .

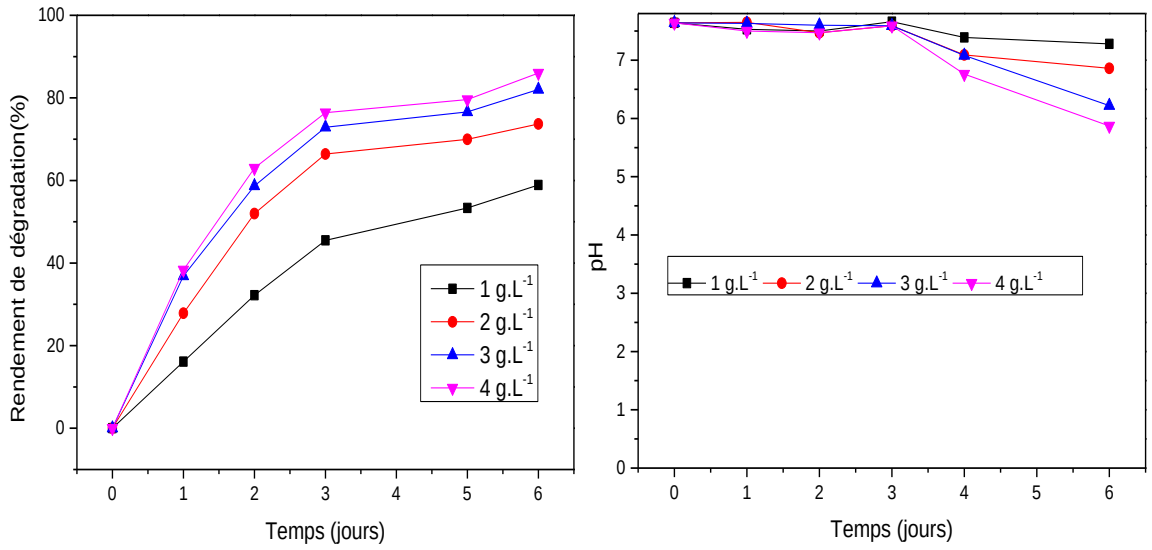


Figure 6. 2: Effet de la concentration des boues activées sur la dégradation du RB19 en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30°C, 0,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).

La figure (6.2) montre que l'élimination du colorant s'accroît avec l'augmentation de la quantité des boues.introduite dans le milieu réactionnel Ce résultat est attribué à l'augmentation de la communauté de micro-organismes (un consortium très diversifié de bactéries : champignons, bactéries, protozoaires,…) qui consomment les substances solubles pour couvrir leurs besoins métaboliques et ainsi débarrasser l'eau de ce polluant [20].

L'augmentation de la concentration des boues de 1 à 3g/L augmente rendement d'élimination du colorant de 60% à 82%.

Le même phénomène a été observé par Dafale *et al.*(2008) en augmentant la concentration du d'inoculum (consortium bactérien obtenu des boues activées de l'industrie textile acclimaté anaérobiquement) de 1 mL à 5 mL pour la dégradation du colorant Noir Réactif 5, le rendement augmente [21].

6.3.3 Effet de la masse du co-substrat

L'ajout des pédicelles de dattes au milieu de culture en présence des composés cibles stimule la production d'enzymes pour le co-métabolisme du colorant. À cet égard, nous avons testé l'effet de la quantité de co-substrat sur l'efficacité de décoloration de la solution.

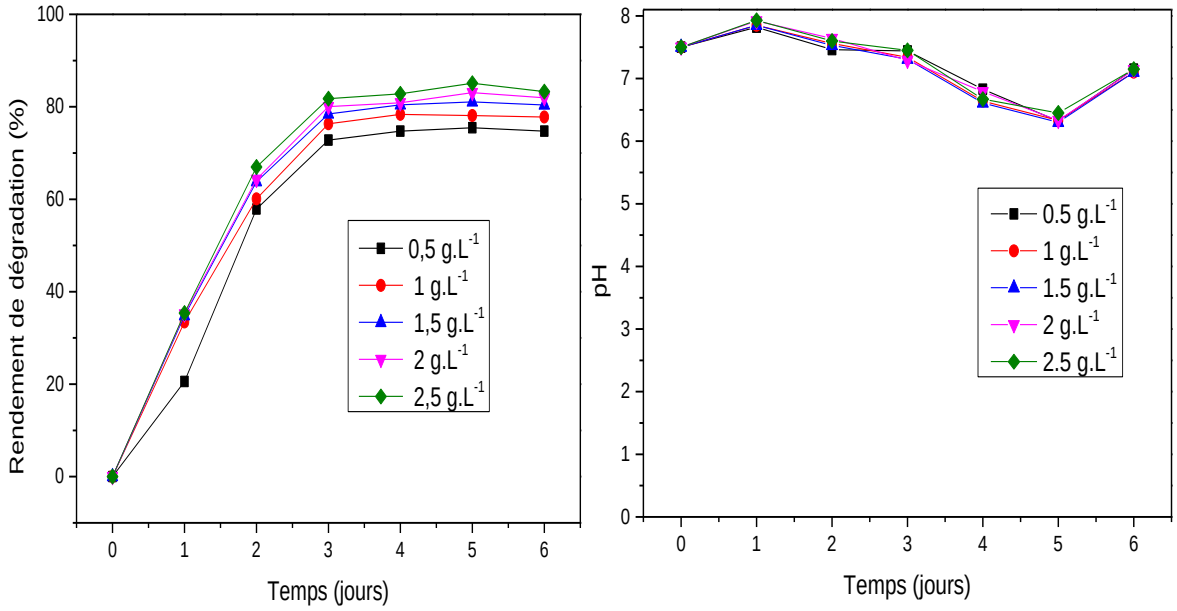


Figure 6. 3: Effet de la concentration des pédicelles de dattes du sur la dégradation du RB19 en mesurant quotidiennement le rendement de dégradation et le pH. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30 °C, 3 g.L^{-1} de boues activées).

La figure (6.3) montre que le pourcentage d'élimination du colorant augmente en fonction de la concentration en pédicelles de dattes, jusqu'à la valeur de 1,5g.L^{-1}. En effet l'augmentation de la concentration des pédicelles de datte de 0.5 à 2.5 a permis d'augmenter le rendement de74 à 83 %. Yang *et al.*(2008) ont utilisé des levures isolées *Debaryomyces polymorphus* et *Candida tropicalis* pour la dégradation du colorant Noir Réactif 5. L'élimination de la couleur de 200 mg de colorant/L a été augmentée de 76,4 % à 92,7 % (pour *Debaryomyces polymorphus* et *Candida tropicalis* respectivement) en 60 h à 100 % en 24 h avec l'augmentation de la dose du glucose de 5 à 10 g.L^{-1} [22].

6.3.4 L'effet du pH

Le pH a un effet majeur sur l'efficacité de décoloration des colorants.. En effet, la modification du pH affecte la dissociation des acides aminés, responsables de la liaison du substrat avec l'enzyme [23]. L'efficacité du traitement biologique à une large gamme du pH (spécialement les pH élevés) est propriété importante pour les applications industrielles, effectuées dans des conditions alcalines. [24]

Palmieri *et al.*(2005) ont étudié l'effetdu pH sur la dégradation de RB19 par le champignon *Pleurotus Ostreatus*, le pH optimale obtenu est 4 [25]. De son coté Lade *et al.*(2012) ont testé l'effet du pH sur la dégradation du colorant rubine GF par trois souches bactériennes, le

meilleur pH est 8,5 pour consortium-AP, et 8 pour Pseudomonas sp. SUK1 A. ochraceus NCIM-1146 [26].

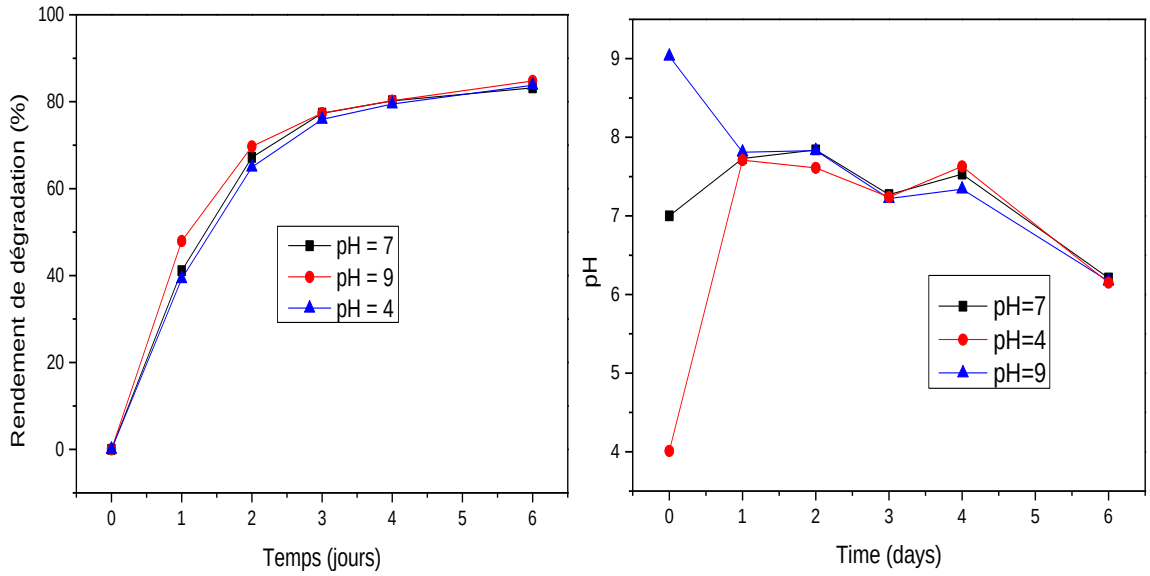


Figure 6. 4: Effet du pH sur la décoloration du BR19 en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, T= 30°C, 3 g.L^{-1} de boues activées, 1,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).

D'après les résultats illustrés par les figures(6.4) nous constatons que le pH n'a pas d'effet sur la dégradation du colorant. Il semble que les pédicelles de dattes possèdent un pouvoir tampon et leur présence dans le milieu permet de maintenir un pH autour de la neutralité, quelque soit le pH initiale de la solution à traiter.

6.3.5 Effet de la température

La cellule microbienne répond aux changements de température par l'adaptation au milieu via des mécanismes biochimiques ou enzymatiques. Par conséquent, la température est un facteur d'importance primordiale pour tous les processus associés à la vitalité microbienne, y compris la dépollution de l'eau et du sol.

Une température élevée par exemple provoque l'inactivation thermique des protéines et éventuellement des structures cellulaires telles que la membrane [21,22,27].

En générale, nous retrouvons dans la littérature que l'activité des microorganismes est optimale pour des températures comprises entre 25 et 37 °C.

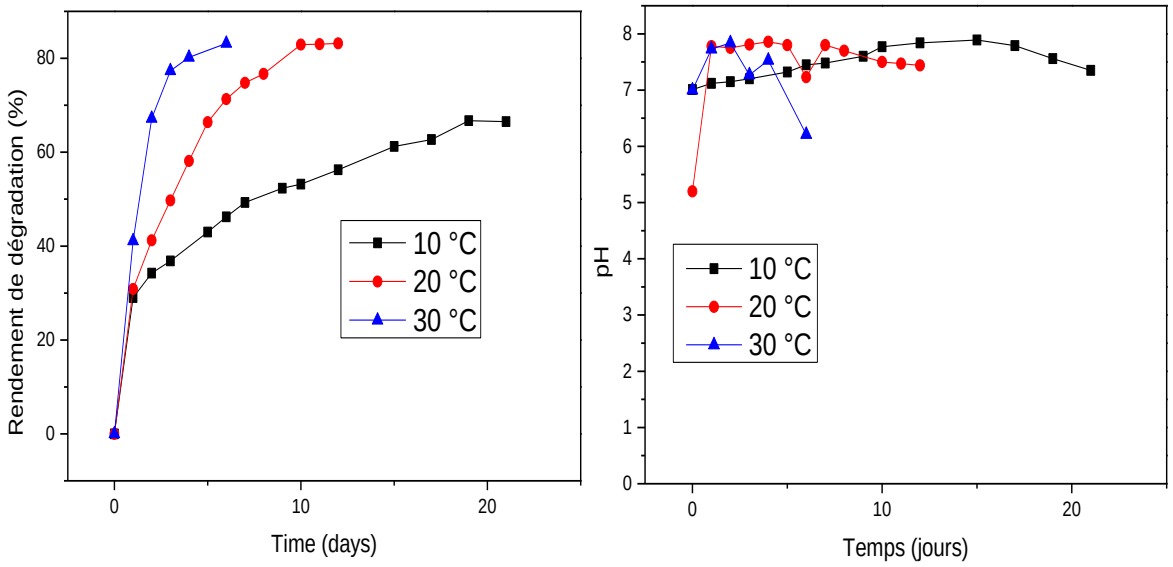


Figure 6. 5: Effet de la température sur la dégradation de RB19 en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (C_0 = 100 mg.L^{-1} de RB19, 3 g.L^{-1} de boues activées, 1,5 g.L^{-1} de pédicelles de dattes).

Nous constatons d'après les résultats présentés dans la figure 6.5 que la cinétique de décoloration est plus rapide à 30° C, atteignant un rendement de 80% au bout de 3 jours. Cela pourrait être dû à une croissance optimale des microorganismes et à une production importante d'enzymes responsable de la décoloration. En diminuant la température nous observons un ralentissement de la vitesse de décoloration.

En effet, l'équilibre est atteint en 12 jours pour la température 20°C avec un taux d'abattement de la coloration de 80% . A 10 °C la cinétique est plus longue s'étalant sur 21 jours pour un rendement final de 66% d'élimination de RB19.

6.3.6 Effet de la concentration initiale du colorant

L'ensemble des articles consultés révèle que l'augmentation de la concentration en colorant diminue progressivement le taux de décoloration, probablement en raison de la toxicité des colorants vers les microorganismes et / ou d'une concentration de biomasse inadéquate.

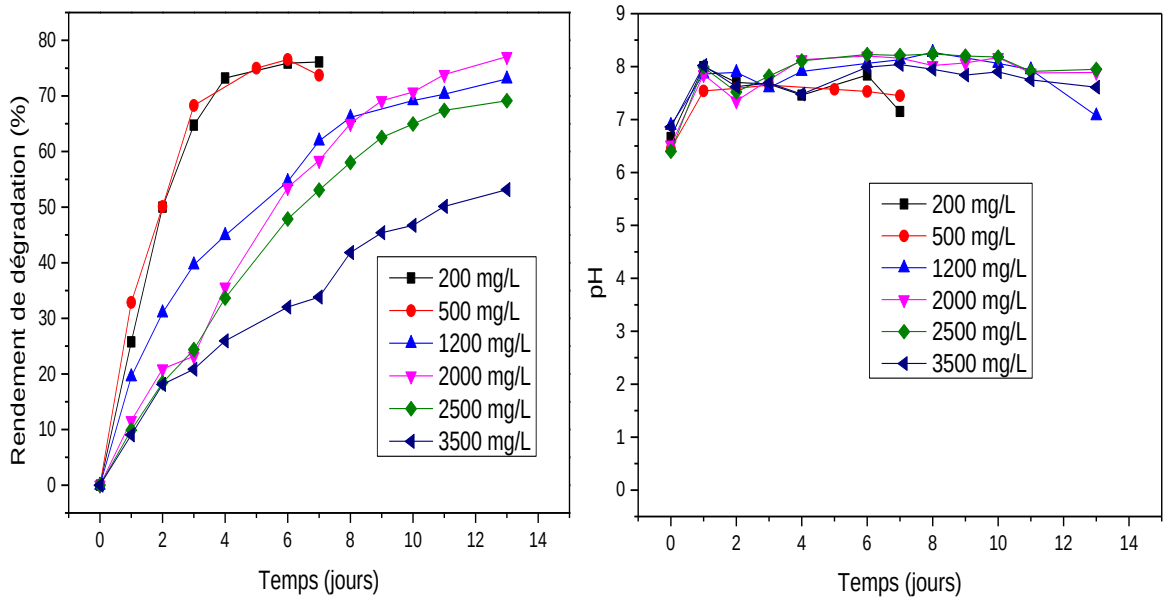


Figure 6. 6: Effet de la concentration initiale de RB19 sur la dégradation en mesurant le rendement de dégradation et le pH quotidiennement. (T= 30°C, 3 $g.L^{-1}$ de boues activées, 1.5 $g.L^{-1}$ de pédicelles de dattes).

Les résultats obtenus (figure 6.6) mettent en évidence la présence de l'activité décolorante des microorganismes même à très forte concentration de RB19. Un rendement de 69% de décoloration est atteint au bout de 13 jours pour une concentration de 2500 $mg.L^{-1}$.

Nous remarquons aussi une diminution notable du rendement d'élimination pour une concentration initiale en RB19 de 3500 $mg.L^{-1}$.

Une mesure journalière du pH a été effectuée pour toutes les expériences réalisées qui montre que toutes les valeurs restent au voisinage de la neutralité.

6.3.7 Evolution de la concentration en l'azote ammoniacal, phosphates, sulfates, nitrites et nitrates au cours de la dégradation du RB19

Le suivie de l'évolution de la composition du milieu réactionnel au cours de la dégradation du RB19 est réalisé dans un réacteur d'une capacité de 500 mL fonctionnant dans les conditions optimales (3 $g.L^{-1}$ de boues activées,1.5 $g.L^{-1}$ de pédicelles de dattes, pH = 6.52, T = 30°C, concentration initiale de RB19 = 100 $mg.L^{-1}$).

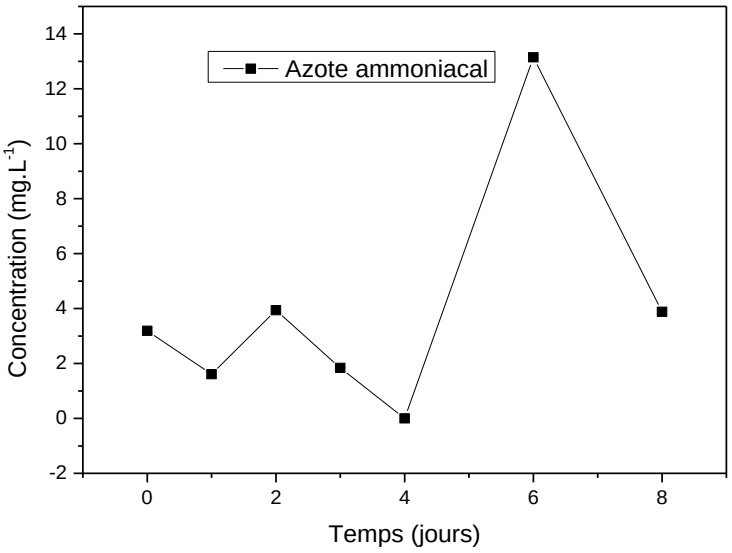


Figure 6. 7: Evolution de la concentration de l'azote ammoniacal lors de la dégradation du RB19.

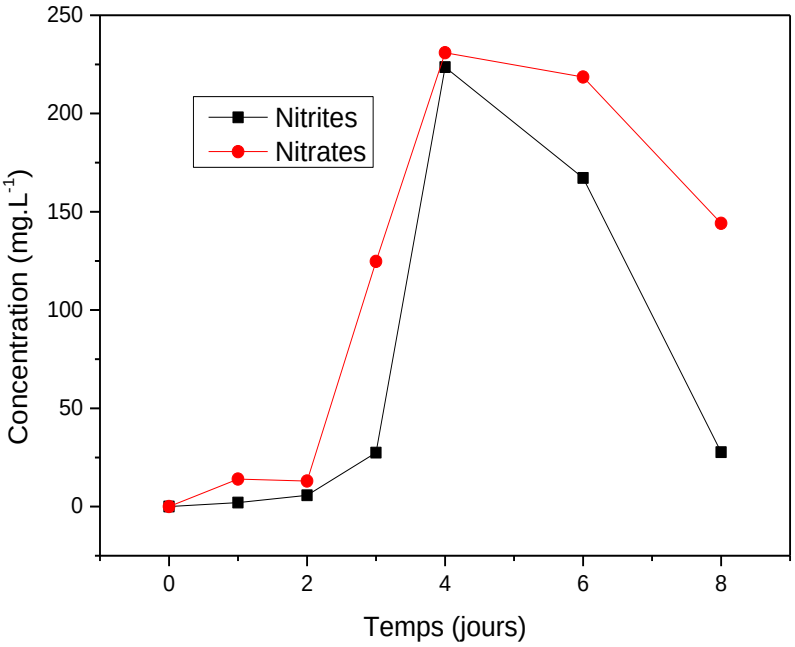


Figure 6. 8: Evolution de la concentration des nitrites et nitrates lors de la dégradation du RB19.

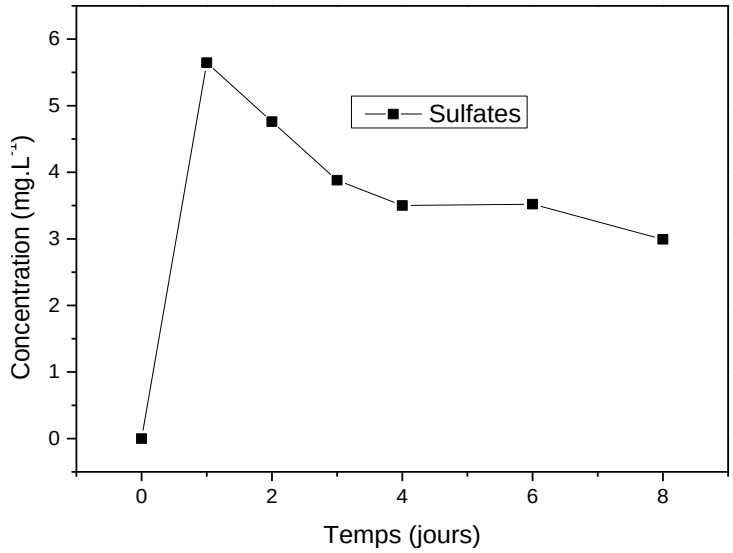


Figure 6. 9: Evolution de la concentration des sulfates lors de la dégradation du RB19.

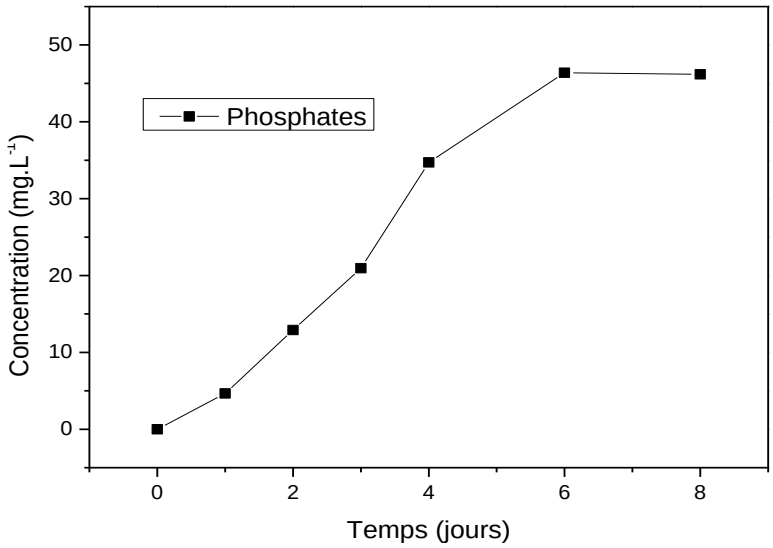


Figure 6. 10: Evolution de la concentration des phosphates lors de la dégradation du RB19.

La présence de l'azote ammoniacal dans la solution est dû à la dégradation de la molécule et au relargage des pédicelles de datte (les pédicelles contiennent déjà 3.9% de l'azote ammoniacal).

Nous remarquons au cours des trois premiers jours (figure 6.7) une diminution de la concentration en l'azote ammoniacal accompagnée d'une augmentation de la concentration des nitrites et nitrates. Rappelons qu'en nitrification biologique les nitrites représentent l'étape intermédiaire de l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrates. A partir du quatrième jour de réaction nous observons une augmentation de la concentration en azote ammoniacal qui s'accompagne d'une diminution de la concentration des nitrates (figure 6.8) cela pourrait être

expliqué par la diminution de la concentration de l'oxygène dans le milieu qui amènent les microorganismes à utiliser l'oxygène des ions nitrate et nitrite pour leur métabolisme énergétique. D'autre part une partie des nitrates subit une réduction assimilative transformant les nitrates en azote ammoniacal.

Les sulfates apparaissent dés le premier jour (figure 6.9) confirmant la dégradation biologique de la molécule RB19, en absence d'oxygène les sulfates sont réduits en H_2S dégagé dans l'air. La concentration des phosphates augmente au cours de la réaction dû probablement au relargage du phosphore par pédicelles de datte utilisés comme co-substrat par les microorganismes présents dans le milieu (Figure 6.10).

6.3.8 Etude de la biodégradabilité

Une analyse de la DCO et DBO est réalisée à la fin de l'expérience, un rapport DBO_5/DCO égal à 0.35 est obtenu, confirmant ainsi l'amélioration de la biodégradabilité de la solution résiduelle. Ceci indique que les effluents de colorants traités biologiquement en présence d'un co-substrat constitué de pédicelles de dattes peuvent être acheminés sans problème vers une station d'épuration.

6.4 Couplage du traitement biologique et photocatalyse

Le couplage des processus biologique et photocatalytique est une bonne alternative pour minimiser le coût de traitement des eaux usées contenant des substances biorécalcitrantes, non biodégradables et/ou des polluants toxiques. En raison du coût élevé des traitements photochimiques, il faut d'abord confirmer que les polluants cibles sont définitivement non biodégradables puisque pour les composés biodégradables, les traitements biologiques classiques sont, à l'heure actuelle, les moins chers et les plus compatibles écologiquement.

Dans les systèmes couplés, le traitement biologique par biostimulation est destiné à réduire l'intensité de la couleur induite par les molécules cible, tout en les transformant en intermédiaires moins toxiques et facilement biodégradables, ce qui permet de réaliser la dégradation photo-catalytique des molécules résiduelles en un temps plus court et en une manière moins coûteuse.

De plus, lorsque les étapes sont inversées et que les POA sont appliqués comme étape de affinage, les molécules déjà plus petites sont facilement dégradées et une minéralisation peut se produire.

L'avantage du traitement photo-catalytique appliqué dans cette étude est l'utilisation de l'énergie solaire qui permet de réduire le cout du traitement proposé.

Après six jours de traitement biologique par biostimulation, en utilisant les pédicelles de dattes comme co-substrat et support pour les microorganismes, la concentration du colorant RB19 dans la solution traitée est passée de100 mg.L^{-1}à 17.3 mg.L^{-1}, montrant une efficacité d'élimination de 82.7 %. Afin d'améliorer l'efficacité d'élimination du RB19, nous avons traité la solution par photocatalyse, sous rayonnement solaire en utilisant le ZnO préalablement synthétisé. Les expériences sont réalisées en absence et en présence de H_2O_2. Les rendements d'élimination obtenus sont représentés dans la figure (6.11).

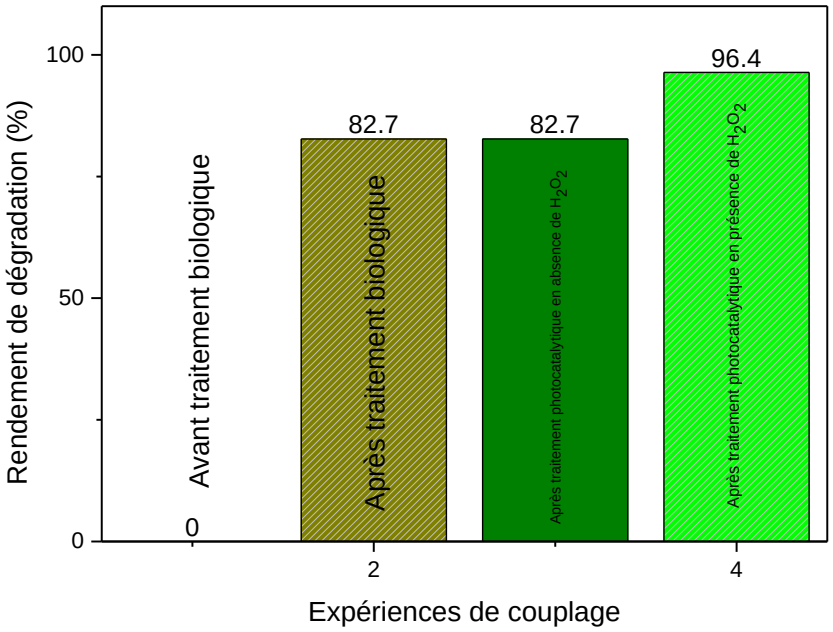


Figure 6. 11: Couplage du traitement biologique et photocatalytique.

Nous remarquons aucune réduction de la couleur pendant 3h de traitement en présence de ZnO comme photo-catalyseur, bien que le traitement biologique a permis une réduction importante de la couleur, l'élimination de la DCO est relativement faible (19%). Par conséquent, il peut être supposé que l'augmentation de la compétition entre les sous-produits de dégradation et la molécule RB19 a créé des conditions défavorables à l'élimination de la couleur par les radicaux oxydants (figure 6.11).

L'ajout de H_2O_2 a permis d'améliorer la qualité du traitement photocatalytique. L'efficacité de dégradation après 180 min de photocatalyse atteint 96.4 %.

Les données obtenues dans cette étude, affirment que le couplage des traitements biologique et photo-catalytiques permet l'obtention de meilleurs résultats. Le couplage des deux procédés de traitement a entraîné une décoloration totale avec une efficacité d'élimination de 96,4 % (Figure 6.11).

Parrino *et al*.(2019) ont examiné le traitement de l'essence commerciale à l'échelle pilote en utilisant un réacteur biologique à membrane (MBR) et un réacteur photocatalytique (PCR) agissant en série. Le MBR a contribué pour environ 70 % à la purification globale. Plus précisément, le processus biologique a pu éliminer environ 40 %, en moyenne, de la pollution organique. Néanmoins, la membrane était capable de retenir une grande quantité de molécules organiques au sein du système, s'élevant à un 30% supplémentaires de l'élimination totale du contenu organique de l'effluent. D'autre part, le traitement biologique a produit une solution claire pour le système photocatalytique, optimisant ainsi la pénétration de la lumière et la génération d'espèces d'oxygène actif hautement oxydantes qui ont permis la dégradation des composés bio-récalcitrants. Globalement, le couplage des deux procédés a permis une élimination très élevée du COT (environ 95 %) [28].

Ceretta *et al*.(2020) ont étudié le traitement d'un effluent textile réel(RTW) contenant le colorant azoïque Noir Direct 22 (205.15 $mg.L^{-1}$/ COT : 672.7 $mg.L^{-1}$), avec un consortium bactérien et après 96 h le processus de photocatalyse séquentiel a été utilisé en utilisant ZnO/Polypyrrole pendant 60 min. Le couplage des deux procédés de traitement a abouti à une efficacité de décoloration totale de 95.7 % et 99.8 % et de dégradation du COT (Après traitement biologique :8.76 $mg.L^{-1}$,après couplage avec le traitement photocatalytique : 1.33 $mg.L^{-1}$) [29].

Conclusion

Le traitement biologique par biostimulation en utilisant les boues activées comme inoculum et les tiges de datte comme co-substrat est une technique prometteuse dans le domaine de traitement des eaux polluées par les molécules réfractaires et récalcitrantes.

L'ajout des pédicelles de datte stimule l'activité bactérienne et augmente la performance du procédé biologique.

L'étude paramétrique nous a permis d'optimiser le taux d'abattement de la pollution. L'adoption d'une concentration d'inoculum de 3 $g.L^{-1}$ pour une concentration en pédicelles de datte de 1,5 $g.L^{-1}$ a permis d'atteindre un rendement de décoloration dépassant 80% pour une

concentration initiale en RB19 de 100 $mg.L^{-1}$.Le pH n'a pas d'influence sur le traitement biologique.

La température influe sur la cinétique de dégradation du RB19. L'élimination optimale est obtenue à 30 °C.

Le traitement est efficace même pour des concentrations initiales en colorant de l'ordre de 2500 $mg.L^{-1}$. Cependant à partir de 3500 $mg.L^{-1}$, l'effet toxique du RB19 sur les microorganismes commence par se manifester.

La présente étude a révélé des résultats intéressants même à des concentrations élevés en colorant Bleu Réactif 19.

La combinaison du traitement biologique par biostimulation et la photocatalyse est une approche efficace pour le traitement des effluents issus des industries textiles chargé par des composés organiques récalcitrants.

Références

[1] X. Xie, N. Liu, F. Yang, Q. Zhang, X. Zheng, Y. Wang, J. Liu, Comparative study of antiestrogenic activity of two dyes after Fenton oxidation and biological degradation, Ecotoxicol. Environ. Saf. 164 (2018) 416–424. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.012.

[2] N. Daneshvar, M. Ayazloo, A.R. Khataee, M. Pourhassan, Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae Cosmarium sp., Bioresour. Technol. 98 (2007) 1176–1182. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.025.

[3] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, Adv. Colloid Interface Sci. 209 (2014) 172–184. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002.

[4] A.Y. Zahrim, C. Tizaoui, N. Hilal, Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review, Desalination. 266 (2011) 1–16. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.012.

[5] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, Water Res. 34 (2000) 327–333. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7.

[6] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 581–590. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.035.

[7] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, Int. Biodeterior. Biodegrad. 59 (2007) 73–84. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.08.006.

[8] A. Stolz, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, Appl. Microbiol. Biotechnol. 56 (2001) 69–80. https://doi.org/10.1007/s002530100686.

[9] J.M. Fanchiang, D.H. Tseng, Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation, Chemosphere. 77 (2009) 214–221. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.038.

[10] D. K, Materials Science in Semiconductor Processing Solar light active biogenic titanium dioxide embedded silver oxide (AgO / Ag 2 O @ TiO 2) nanocomposite structures for dye degradation by photocatalysis, Mater. Sci. Semicond. Process. 132 (2021) 105923. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105923.

[11] T.R. Waghmode, M.B. Kurade, R.T. Sapkal, C.H. Bhosale, B.H. Jeon, S.P. Govindwar, Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red, J. Hazard. Mater. 371 (2019) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.004.

[12] A. Di Mauro, C. Farrugia, S. Abela, P. Refalo, M. Grech, L. Falqui, V. Privitera, G. Impellizzeri, Synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite by low-temperature atomic layer deposition for possible photocatalysis applications, Mater. Sci. Semicond. Process. 118 (2020) 105214. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105214.

[13] Y. Lee, T. Fujimoto, S. Yamanaka, Y. Kuga, Evaluation of photocatalysis of Au supported ZnO prepared by the spray pyrolysis method, Adv. Powder Technol. 32

(2021) 1619–1626. https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.03.025.

[14] I.J. Ani, U.G. Akpan, M.A. Olutoye, B.H. Hameed, Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO2- and ZnO-based photocatalysts: Recent development, J. Clean. Prod. 205 (2018) 930–954. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.189.

[15] O. Allalou, D. Miroud, M. Belmedani, Z. Sadaoui, Performance of surfactant-modified activated carbon prepared from dates wastes for nitrate removal from aqueous solutions, Environ. Prog. Sustain. Energy. 38 (2019) S403–S411. https://doi.org/10.1002/ep.13090.

[16] Y. Hynda, H. Wassila, S. Amina, Etude de la dénitrification biologique des eaux polluées par les nitrates en utilisant les pédicelles de dattes comme support et substrat organique pour la microflore dénitrifiante, (2013) 1–8.

[17] G. de Gonzalo, D.I. Colpa, M.H.M. Habib, M.W. Fraaije, Bacterial enzymes involved in lignin degradation, J. Biotechnol. 236 (2016) 110–119. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2016.08.011.

[18] J. RODIER, B. LEGUBE, M. Nicole, Jean Rodier - L'analyse de l'eau, 2009. http://www.earthprint.com/%0AAlgeria-Educ.com/forum%0Ahttps://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_7/b_fdi_53-54/010020862.pdf%0Ahttp://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers11-10/34766.pdf%0Ahttps://library.

[19] S. Hemidouche, L. Favier, A. Amrane, D. Patrick, S. Le Roux, Z. Sadaoui, Successful Biodegradation of a Refractory Pharmaceutical Compound by an Successful Biodegradation of a Refractory Pharmaceutical Compound by an Indigenous Phenol-Tolerant Pseudomonas aeruginosa Strain, (2018). https://doi.org/10.1007/s11270-018-3684-6.

[20] L. Ayed, K. Chaieb, A. Cheref, A. Bakhrouf, Biodegradation of triphenylmethane dye Malachite Green by Sphingomonas paucimobilis, World J. Microbiol. Biotechnol. 25 (2009) 705–711. https://doi.org/10.1007/s11274-008-9941-x.

[21] N. Dafale, N.N. Rao, S.U. Meshram, S.R. Wate, Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium - Biostimulation and halo tolerance, Bioresour. Technol. 99 (2008) 2552–2558. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.044.

[22] Q. YANG, L. TAO, M. YANG, H. ZHANG, Effects of glucose on the decolorization of Reactive Black 5 by yeast isolates, J. Environ. Sci. 20 (2008) 105–108. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60016-9.

[23] S. Nouren, H.N. Bhatti, M. Iqbal, I. Bibi, S. Kamal, S. Sadaf, M. Sultan, A. Kausar, Y. Safa, By-product identification and phytotoxicity of biodegraded Direct Yellow 4 dye, Chemosphere. 169 (2017) 474–484. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.080.

[24] H. Wang, X.W. Zheng, J.Q. Su, Y. Tian, X.J. Xiong, T.L. Zheng, Biological decolorization of the reactive dyes Reactive Black 5 by a novel isolated bacterial strain Enterobacter sp. EC3, J. Hazard. Mater. 171 (2009) 654–659.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.050.

[25] G. Palmieri, G. Cennamo, G. Sannia, Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus Pleurotus ostreatus and its oxidative enzymatic system, Enzyme Microb. Technol. 36 (2005) 17–24. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.03.026.

[26] H.S. Lade, T.R. Waghmode, A.A. Kadam, S.P. Govindwar, Enhanced biodegradation and detoxification of disperse azo dye Rubine GFL and textile industry effluent by defined fungal-bacterial consortium, Int. Biodeterior. Biodegrad. 72 (2012) 94–107. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.06.001.

[27] R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Decolorization and biodegradation of textile dye Navy blue HER by Trichosporon beigelii NCIM-3326, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 1421–1428. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.068.

[28] F. Parrino, S.F. Corsino, M. Bellardita, V. Loddo, L. Palmisano, M. Torregrossa, G. Viviani, Sequential biological and photocatalysis based treatments for shipboard slop purification : A pilot plant investigation, Process Saf. Environ. Prot. 125 (2019) 288–296. https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.025.

[29] M.B. Ceretta, Y. Vieira, E.A. Wolski, E.L. Foletto, S. Silvestri, Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater, J. Water Process Eng. 35 (2020) 101230. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101230.

Conclusion Générale

La gestion des eaux est un problème mondial majeur, qu'elle soit vouée à la potabilisation, à la réutilisation ou au traitement pour être ensuite rejetée dans l'environnement. La persistance de polluants résiduels après des traitements conventionnels et l'application de normes de plus en plus contraignantes a amené à mettre en œuvre de nouveaux procédés de traitement.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre général de la dépollution de l'eau usée. Dans les traitements actuels des effluents aqueux on peut distinguer les traitements biologiques et les traitements physico-chimiques. Les traitements biologiques sont à privilégier si l'effluent renferme de la matière organique partiellement biodégradable, sinon un traitement physico- chimique sera appliqué.

Les bactéries se sont révélées très efficaces sur plusieurs molécules synthétiques présentent dans les rejets industriels. Toutefois, certaines bactéries se limitent à la première étape de la dégradation donnant naissance à des molécules intermédiaires généralement plus toxiques que la molécule mère alors que d'autres sont capables d'emmener la biodégradation jusqu'à la minéralisation. Pour cela, plusieurs procédés ont été développés afin d'améliorer la biodégradabilité de ces molécules organiques, en optimisant les conditions de culture en oxygène, température, pH et en sources de carbone et d'azote.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants sont parmi les avantages de cette technique. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles.

Les limites à l'utilisation du traitement biologique ou de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des molécules récalcitrantes, pourraient être résolues grâce au couplage des deux procédés de traitement.

La première partie du travail porte sur la synthèse de ZnO NPs à base de deux précurseurs nitrates de zinc (ZnO-Nit) et acétate de zinc (ZnO-Ac). Le procédé de calcination en une étape est la méthode la plus appropriée pour l'élaboration des catalyseurs choisis car c'est une méthode simple et économique.

Les catalyseurs ont été caractérisés par DRX, MEB, TEM, Infrarouge et par photo électrochimie (PEC) qui a permis d'établir le diagramme d'énergie. La taille des cristallites est de 18 et 27 µm pour ZnO-Ac at ZnO-Nit respectivement.

La bande interdite optique déterminée à partir de la réflectance diffuse, s'est avérée être de 3,23 eV et 3.18 eV pour respectivement ZnO-Ac et ZnO-Nit. Ainsi, les catalyseurs ont été utilisés pour la dégradation du colorant Blue Réactif 19 (RB19). La meilleure photoactivité s'est produit pour ZnO-Ac en raison de sa plus grande surface spécifique (59 $m^2.g^{-1}$). L'oxydation obéit à une cinétique d'ordre zéro avec une constante de vitesse de 7,3 × 10^{-3} $mol.L^{-1}.min^{-1}$. Les expériences de scavengers avec divers inhibiteurs ont été menées pour décrire les contributions de chaque espèce oxydante dans la dégradation de la molécule organique, il a été confirmé que les radicaux $O_2^{\bullet}$ jouent un rôle majeur dans le traitement photocatalytique. Le matériau élaboré a montré une recyclabilité exceptionnelle.

La deuxième partie du travail concerne l'étude de la toxicité des deux types de colorants à savoir le colorant anthraquinonique Bleu Réactif 19 (RB19) et le colorant bi-azoïque Rouge Directe 227 (DR227) traités séparément et dans un mélange binaire. Les molécules cibles ont été traitées par le procédé de photocatalyse en utilisant du ZnO comme catalyseur calciné à deux températures 250 et 420°C (ZnO_{250} et ZnO_{420}) préparé en laboratoire par une méthode de calcination en une étape.

Les analyses DRX, MET, XPS, BET ont été réalisées pour caractériser le matériel catalytique. L'analyse DRX a montré la calcination partielle du ZnO_{250} et la présence d'acétate de zinc anhydre et de l'acétate basique à côté de ZnO NPs. Le test de phytotoxicité a été réalisé à l'aide des graines de cresson, le test de cytotoxicité a été réalisée à l'aide d'une lignée cellulaire de macrophages murins bruts.

Bien que la décoloration soit complète (100%) pour toutes les solutions finales, le ZnO_{250} présente une cytotoxicité et une phytotoxicité élevées avec le colorant RB19 après traitement photocatalytique.

Le ZnO_{420} a été sélectionné comme photocatalyseur écologique pour la dégradation des colorants organiques sur la base des résultats de la cytotoxicité, de la phytotoxicité et de l'étude de biodégradabilité.

Ainsi, ces résultats mettent en évidence l'importance du choix approprié de la température de calcination des catalyseurs et de l'évaluation de toxicité après traitement photocatalytique avant d'adopter le procédé à plus grande échelle.

La troisième partie du travail concerne l'immobilisation des nanoparticules de ZnO pour éviter le processus filtration qui est souvent couteux et pour pouvoir les réutiliser plusieurs fois sans perte du catalyseur.

Les couches minces de ZnO ont été déposées par des méthodes Spray et Spray Pyrolysis sur des substrats de verre à 370 °C. La caractérisation structurelle par DRX et spectroscopie Raman a révélé la variété ZnO Wurtzite dans les deux échantillons. Les spectres FTIR et EDS des NP de ZnO n'ont montré aucune trace de contaminants dans les deux matériaux. Des analyses MET et SEM ont été réalisées pour l'évaluation morphologique. RPE et XPS ont été utilisés pour plus d'informations sur les défauts et les lacunes en oxygène dans les matériaux préparés. L'utilisation d'une nouvelle configuration de réacteur en boucle pour l'étude de l'activité photocatalytique sous irradiation UV a été réalisée pour la dégradation de deux colorants textiles à savoir le Bleu Réactif 19 (RB19) et le Rouge Directe 227 (DR227) ainsi que leur mélange binaire (RB19+DR227). La couche mince de ZnO préparé par Spray Pyrolysis a montré une meilleure dégradation (73 % et 61 % respectivement pour le ZnO déposé par Spray Pyrolysis et Spray) pour le mélange binaire des colorants en 390 min. L'intensité lumineuse optimale s'est avérée être de 0,093W. Le matériau élaboré a conservé ses propriétés photocatalytiques même après 20 cycles de réutilisation (148h).
Le rapport DBO_5/DCO est amélioré de 0,053 à 0,83 et le test de phytotoxicité germinative de 75% à 100% après traitement.
La quatrième partie de la thèse concerne la dégradation biologique et le couplage avec le procédé photocatalytique.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la décoloration biologique de l'eau contaminée par un colorant anthraquinonique (Bleu Réactif 19) en utilisant les microorganismes issus des boues activés prélevées à la sortie du bassin d'aération de la STEP des eaux usées de Reghaia (Algérie). Les pédicelles de dattes coupés en petits morceaux ont servi de co-substrat et support pour les microorganismes présents dans le milieu réactionnel.

L'étude paramétrique est réalisée en faisant varier : la concentration des boues activées, la concentration des pédicelles de datte, le pH, la température et la concentration initiale du colorant RB19. Un rendement maximum d'élimination de 82% est obtenu pour un rapport boue/pédicelles de dattes = 2 à pH neutre, T= 30 °C et une concentration initial en colorant égale à 100 $mg.L^{-1}$.

Nous signalons aussi que cette technique prometteuse a permis d'atteindre un rendement de 53% pour une concentration initiale en RB19 de 3500 $mg.L^{-1}$.

L'efficacité du procédé biologique adopté se traduit par la dégradation de la molécule de colorant RB19 et le passage de sa concentration dans la solution traitée de 100 à 17.3 $mg.L^{-1}$

après six jours de traitement. Le couplage du traitement biologique avec la photocatalyse en utilisant le H_2O_2 a permis l'élimination de 96.4% de la couleur après 3 h de traitement.
Les résultats rapportés dans cette étude ont démontré que la combinaison du traitement biologique par biostimulation et la photocatalyse est une approche efficace pour le traitement des effluents issus des industries textiles chargé par des composés organiques récalcitrants.

Pour compléter cette étude, nous proposons quelques perspectives :

- Effectuer une étude plus approfondie du couplage du traitement biologique avec la photocatalyse en étudiant le mécanisme de dégradation des polluants cibles.
- Extrapoler le procédé couplant les traitements biologique et photocatalytique en mode continue.
- Tester le procédé photocatalytique avec d'autres matériaux.