

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de RELIZANE  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Génie des procédés



MEMOIRE  
En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :  
Génie chimique

Intitulé

*La combinaison des matériaux pour la réduction des  
polluants organiques*

Présenté par :

- ❖ Mlle : *BOUSSEKINE FERIEL AYA.*
- ❖ Mr : *SLIMANE YACINE.*

Devant les membres de jury :

<b>Président :</b> Mr SGHIR Abd El Karime	Maître de conférence A (U. Relizane)
<b>Encadreur :</b> Mme CHERRAK Rachida	Maître de conférence A (U. Relizane)
<b>Examineur :</b> Mme RAHMANI Rachida	Maître de conférence A (U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025

# *Dédicace*

Avant tout c'est grâce à dieu que nous sommes  
arrivées là.

- A mes très chers parents

Avec mes sentiments les plus sincères et un énorme plaisir, que je dédie ce  
mémoire à mon très cher père et ma très chère mère, en témoignage de ma  
profonde gratitude, et de ma pleine reconnaissance, à la confiance et au soutien  
qu'ils m'accordent.

- A mes très chers frères et sœurs

Je vous souhaite une vie pleine de succès, de joie et de bonheur.

Que Dieu vous garde et illumine vos chemins.

- A tous les membres de la famille grande et petite.
  - A mes chères amies

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les  
moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail.

# REMERCIEMENTS

Avant d'aborder cette expérience, il convient de commencer ce travail par des remerciements.

Nous remercions Dieu Tout-Puissant pour le succès, les bénédictions et la santé qu'il nous a accordés, et surtout pour le courage qu'il nous a accordé pour mener à bien ce travail, sans lequel nous n'en serions pas là.

Nous adressons nos sincères remerciements à nos parents, qui nous ont soutenus tout au long de la préparation de cette thèse.

- À tous ceux qui nous ont connus de près ou de loin, sans citer leurs noms, sans oublier nos professeurs et collègues de deuxième année de Master en Génie Chimique.
- Nous adressons nos sincères remerciements et notre gratitude à ma directrice de thèse, la professeure Charak Rachida de l'Université Ahmed Zabana de Relizane, pour ses conseils, ses encouragements et son attention constante tout au long de ce travail. Nous dédions ce travail à tous ceux qui nous ont aidés à obtenir ce diplôme, sans exception.

Nous remercions également tous les professeurs de la Faculté de Relizane.

Enfin, nous tenons à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à notre succès : ainsi que l'ensemble du jury qui a accepté d'évaluer ce travail. Nous vous remercions sincèrement.

## Résumé

Ce mémoire propose une approche durable de dépollution en valorisant des boues industrielles riches en ZnO (forme wurtzite) comme catalyseurs pour dégrader le violet de gentiane. Trois volets sont traités : le Zn/ZnO, les colorants synthétiques et la photocatalyse hétérogène. La boue calcinée à 400 °C (BZC400) s'est montrée efficace sous UV solaire/artificiel. Une analyse cinétique et une étude de l'activité antimicrobienne ont été réalisées. Cette recherche valorise les déchets pour réduire la pollution organique.

**Mots-clés :** ZnO, photocatalyse, violet de gentiane, boue industrielle, pollution organique, antimicrobien.

---

## Abstract

This study explores a sustainable solution to organic pollution by using ZnO-rich industrial sludge (wurtzite form) as a photocatalyst to degrade gentian violet dye. It covers Zn/ZnO properties, synthetic dyes, and heterogeneous photocatalysis. Sludge calcined at 400 °C (BZC400) proved effective under solar/artificial UV, supported by kinetic analysis and antimicrobial tests. The work promotes waste recovery in environmental cleanup.

**Keywords:** ZnO, photocatalysis, gentian violet, industrial sludge, organic pollution, antimicrobial.

---

## المخلص

يعرض هذا البحث معالجة مستدامة للتلوث العضوي باستخدام حمأة صناعية غنية بـ ZnO (بهيئة وورتزيت) كمحفز ضوئي لتحلل صبغة البنفسج البلوري. يشمل العمل خصائص ZnO ، الصبغات وتأثيرها، والتحفيز غير المتجانس. أظهرت الحمأة المحمصة عند 400 °C (BZC400) فعالية تحت الأشعة فوق البنفسجية، مع تحليل حركي ودراسة للنشاط المضاد للبكتيريا. يساهم البحث في تحويل النفايات إلى أدوات مفيدة للمعالجة البيئية.

**الكلمات المفتاحية:** ZnO ، التحفيز الضوئي، البنفسج البلوري، الحمأة الصناعية، التلوث العضوي، مضاد للبكتيريا.

## Sommaire:

Introduction générale .....	01
<b>Chapitre 1 : Historique d'usine de zinc et les propriétés du ZnO</b>	
I.1 Historique de l'usine .....	04
I.2 Ateliers d'ALZINC.....	08
• I.2.1 Ateliers de production.....	08
• I.2.2 Ateliers de soutien technique.....	09
• I.2.3 Soutien administratif.....	13
I.3 Discussions sur les aspects techniques, économiques et environnementaux du procédé ALZINC. ....	14
• I.3.1 Aspects techniques de la production du zinc.....	14
• I.3.2 Aspects économiques de la production du zinc.....	15
○ 1.3.2.1 Fiche commerciale.....	15
• I.3.3 Aspects environnementaux de la production du zinc.....	16
I.4 L'oxyde de zinc (ZnO) .....	17
• I.4.1 Propriétés du ZnO.....	17
○ a) Propriétés physiques.....	17
○ b) Propriétés cristallographiques.....	18
○ c) Propriétés électroniques.....	19
○ d) Propriétés chimiques et catalytiques.....	19
I.5 Applications de l'oxyde de zinc.....	19
<b>Chapitre 2 : Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement</b>	
II.1 Introduction.....	22
II.2 Origine des colorants .....	24
II.3 Classification des colorants .....	25
II.3.1 Classification selon la constitution chimique .....	25
II.3.2 Classification tinctoriale .....	27
II.3.3 Classification technique .....	30
II.4 Application des colorants.....	31
II.5 Aspect toxicologique et impact environnemental .....	31
II.6 Traitement des colorants .....	33

II.6.1 Procédés physico-chimiques .....	34
•II.6.1.1 Adsorption .....	34
•II.6.1.2 Coagulation-floculation .....	35
•II.6.1.3 Filtration sur membranes .....	35
•II.6.1.4 Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	35
II.6.1.4.1 Procédé d'oxydation avancée chimique (réaction de Fenton).....	35
II.6.1.4.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique .....	36
II.6.1.4.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique .....	36
II.6.2 Procédés biologiques .....	36
• II.6.2.1 Traitement aérobie.....	36
• II.6.2.2 Traitement anaérobie.....	37
II.7 Généralités sur le colorant utilisé dans notre étude (le violet de gentiane).....	40
<b>Chapitre 03 : Photocatalyse hétérogène</b>	
1. Introduction .....	42
1.2. Définitions : Photocatalyse hétérogène et photocatalyse .....	43
1.3. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	43
1.4 Distinction entre photocatalyse homogène et hétérogène .....	
1.5 Mécanisme général de la photocatalyse hétérogène .....	45
2. Matériaux photocatalytiques .....	46
2.1 Propriétés des semi-conducteurs .....	46
2.2 Critères de sélection des photocatalyseurs .....	46
2.3 Focus sur l'oxyde de zinc (ZnO) : structure, propriétés et intérêt environnemental .....	46
2.4 Forme wurtzite du ZnO et son activité photocatalytique .....	47
3. Phénomènes physico-chimiques impliqués .....	47
3.1 Excitation électronique et génération de paires $e^-/h^+$ .....	47
3.2 Formation des espèces réactives ( $\bullet\text{OH}$ , $\text{O}_2^-$ , etc.).....	47
3.3 Réactions d'oxydation des polluants organiques.....	47
4. Facteurs influençant la photocatalyse: .....	48
5. Applications environnementales.....	48
5.1 Traitement des eaux usées : dégradation des colorants .....	49
5.2 Cas spécifique des boues riches en ZnO comme catalyseurs.....	49
5.3 Avantages et limites de la photocatalyse hétérogène.....	49

6. Perspectives et innovations.....	50
6.1 Dopage des photocatalyseurs (métaux, non-métaux) .....	50
6.2 Photocatalyse sous lumière visible.....	50
6.3 Intégration dans des systèmes de traitement à grande échelle.....	50
<b>Partie Expérimentale</b>	
1. Introduction.....	51
2. Les produit chimique utilisé .....	53
2.1 les Colorants.....	53
2.2. Préparation de solution du colorant VG .....	55
2.3.Méthodes d'analyses .....	55
3. Traitement d'échantillonnage de la boue riche en ZnO Wurtz It (BZC400).....	57
3.1 . La Calcination :.....	59
3.1.1.Étapes de la calcination à 400 °C .....	59
3.1.2. Caractérisation de la boue BZC400c°.....	60
4.Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane de la boue BZC400c°par UV Solaire.....	69
5.Dégradation du Violet de Gentiane de la boue BZC 400c° par Lampe UV.....	73
6. .Taux de dégradation.....	78
<b>Partie Biologie</b>	
1.Introduction.....	79
2.Étude de activité antibactérienne.....	80
3. Méthode de diffusion sur milieu gélosé.....	81
4.Résultat.....	82
5.Conclusion.....	85
<b>Conclusion générale</b> .....	86

## Introduction Générale

La pollution organique, issue principalement des activités industrielles, agricoles et domestiques, représente une menace majeure pour les écosystèmes aquatiques et terrestres. Parmi ces polluants, les colorants synthétiques utilisés massivement dans les industries textiles, cosmétiques et alimentaires, posent un défi environnemental sérieux en raison de leur stabilité chimique, leur toxicité et leur faible biodégradabilité. Face à ces enjeux, la recherche scientifique s'oriente vers des solutions de traitement innovantes, efficaces et respectueuses de l'environnement.

Dans cette optique, l'utilisation de matériaux à base d'oxydes métalliques, et en particulier le ZnO (oxyde de zinc), s'est révélée prometteuse. Le ZnO sous forme wurtzite, connu pour ses propriétés photocatalytiques, trouve une application croissante dans la dégradation des polluants organiques sous irradiation UV. Cependant, l'approche conventionnelle utilisant du ZnO pur reste coûteuse et génère un impact environnemental lors de sa production. D'où l'intérêt d'exploiter des sources secondaires riches en ZnO, telles que la boue industrielle issue de procédés de galvanisation ou de traitement de surface, afin de valoriser ces déchets tout en contribuant à la dépollution.

Ce mémoire vise à étudier la combinaison des matériaux à base de boue riche en ZnO comme alternative durable pour la réduction des polluants organiques, en particulier les colorants synthétiques. Le travail repose sur une approche expérimentale intégrant des étapes de préparation, de caractérisation et de test photocatalytique des matériaux extraits.

Le mémoire s'articule autour de trois chapitres principaux :

Chapitre 1 : Historique du zinc et ses dérivés, qui retrace le développement industriel du zinc, ses propriétés physico-chimiques et les différentes formes de ZnO utilisées dans les technologies environnementales.

Chapitre 2 : Les colorants synthétiques et leurs impacts environnementaux, qui présente la classification des colorants, leurs sources, leur comportement dans le milieu naturel et les méthodes conventionnelles et émergentes pour leur traitement.

Chapitre 3 : La photocatalyse hétérogène appliquée à la boue riche en ZnO, qui détaille le principe de la photocatalyse, les paramètres influençant l'efficacité du processus, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.

L'objectif final est de démontrer l'efficacité environnementale et économique d'un matériau photocatalytique recyclé à partir de boues riches en ZnO, contribuant ainsi à une stratégie double : valorisation des déchets industriels et traitement des eaux polluées.



## Chapitre.1

Historique d'usine de zinc et les propriétés du ZnO

### I.1 Historique

L'usine fut fondée en 1969 avec la coopération de la société belge "vieille montagne"[1]. Elle est entrée en production dès 1974, sous la l'égide de la société SNS (société nationale de sidérurgie) et a connu de nombreux problèmes pour l'approvisionnement en eau industrielle particulièrement et l'acheminement du concentré et des produits élaborés.

Actuellement, la société algérienne de zinc, par abréviation ALZINC, est une filiale de METANOF, rattachée à la SGP TRANSOLB. Créée le 01 janvier 1998, son capital social est de 855 000 000,00 D.A. (huit cent cinquante-cinq millions de dinars) divisé en 8 550 actions de 100 000,00 D.A. chacune, détenu entièrement par METANOF. La société ALZINC a pour objet conformément à ses statuts, la production et la commercialisation du zinc et de ses alliages (Zamak, pastilles de zinc...), de l'acide sulfurique et du cuivre cathodique.

Située sur la rive ouest de la ville de Ghazaouet en ALGÉRIE dans la wilaya de Tlemcen, elle est étalée sur une superficie de 14 hectares et elle est actuellement le centre d'activité industrielle le plus important de la région en étant l'unique producteur du zinc électrolytique au monde arabe et le deuxième en Afrique après l'Afrique du sud[2].

Le site fut choisi, en raison de sa proximité de la mine d'EL ABED de la liaison portuaire à proximité de la mer méditerranée et du réseau ferroviaire.

L'usine traite de la blende (Association zinc / soufre) par le procédé hydrométallurgie (voie humide)[3]. La capacité de production atteint **36 850** tonnes de zinc par An. Elle emploie **480** personnes, qui contribuent à réaliser la production du zinc, la fabrication d'alliages de zinc, du cadmium, du cuivre et de l'acide sulfurique. La consommation en matière première de concentré de zinc est de 300 tonnes par jour de concentré de zinc provenant principalement de l'importation (Pérou,) et une part de la production nationale (Chabat Hamra) .Le concentré arrive par voie maritime au port de Ghazaouet puis il est acheminé par route jusqu'à l'usine. L'usine ALZINC reçoit annuellement plus de 80 000 tonnes de minerais concentrés. [4]



Figure I-1 : photo d'Alzinc [1]

ALZINC

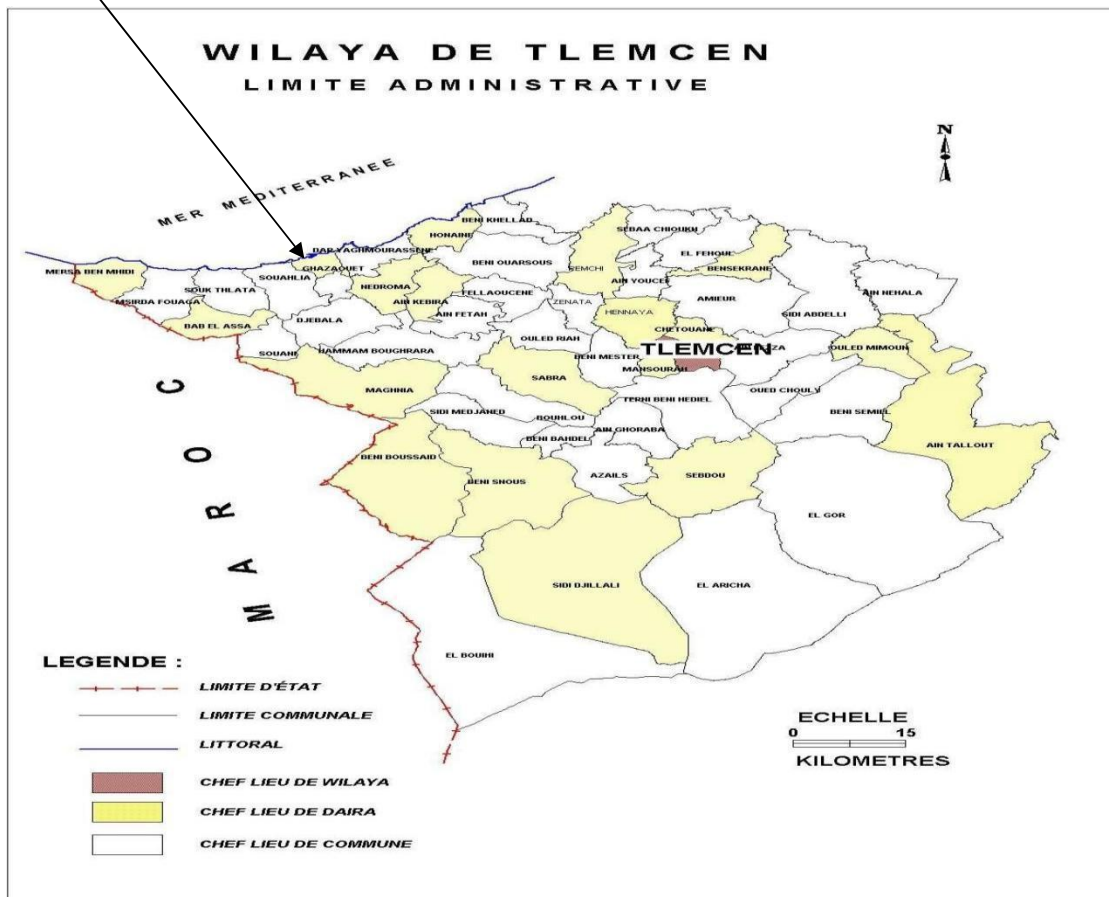


Figure I-2: localisation de l'entreprise de production du zinc ALZINC [1]

Production du zinc

L'évolution de la production du zinc est représentée en figure I-3 montrant une production moyenne 32169 t/an. [5]

2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
30875	31709	26335	26069	33892	34928	36848	36699



Figure I-3: Evolution de la production du Zinc ALZINC de 1998 à 2005. [6]

Gamme de production de ALZINC:

Le zinc électrolytique SHG (Zn)

L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Cuivre

électrolytique

(Cu) Les

alliages de

zinc

Les pastilles

de zinc Poudre

de zinc.



**Figure I-4 :** Pastilles de zinc



**Figure I-5 :** Zinc lingot de 25 kg



**Figure I-6:** zinc jumbo de 02 tonnes  
cathodique : plaque de 120kg



**Figure I-7:** cuivre  
Pré aluminé ; pré plombé



**Figure I-8 :** acide sulfurique

### **Capacité de production à ALZINC**

Zinc et Alliages 36850 T/An  
Acide sulfurique 62000 T/An  
Cuivre cathode 150 T/An

### **Principales Utilisations du zinc**

Métallisation.  
Galvanisation  
Protection cathodique  
  
Fabrication de Piles sèches  
Industries Chimiques diverses.  
  
Articles de quincaillerie.  
Protection contre la corrosion.  
Alliages divers.

### **I.2 Ateliers d'ALZINC:**

L'unité comprend les ateliers de production, les ateliers de soutien technique et administratif.

#### **I.2.1 Ateliers de production :**

Grillage- acide: pour le Grillage de la blende et la fabrication de l'acide sulfurique à partir des gaz de grillage (SO<sub>2</sub>).

Lixiviation: qui à pour but la mise en solution de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'élimination de certaines impuretés qui l'accompagnent.

Purification: son rôle consiste à l'élimination des impuretés (Co, Cd) qui gênent le dépôt de Zinc dans l'électrolyse

Electrolyse Zinc: pour le dépôt électrolytique du Zinc sur les cathodes.

Electrolyse Cuivre: pour le dépôt électrolytique du cuivre cathodique.

Refonte: la refonte a pour but de reconstituer le zinc en lingots après fusion des plaques de Zinc provenant de l'électrolyse de zinc.

Atelier de pastille de zinc: Les pastilles de zinc sont fabriquées à base de zinc S.H.G. (haute pureté) cadmié à la demande. Ces pastilles sont utilisées pour la fabrication des piles sèches [7] .

### **I.2.2 Ateliers de soutien technique**

**A- Atelier utilités: L'atelier des utilités englobe cinq stations.**

- Station de pompage d'eau de mer.
- Station de dessalement d'eau de mer.
- Station de production d'air comprimé.
- Centrale thermique.
- Station de stockage du gas oil
- Ateliers de neutralisation

Ils sont destinés à alimenter les autres ateliers en fluide: l'eau de process, l'eau de mer pour le refroidissement, la vapeur surchauffée, l'air comprimé, combustible en Gas-oil pour l'alimentation du four de grillage et la tour de catalyse.

#### **a) Station de pompage:**

Les principaux équipements dont dispose la station: deux conduites siphonnâtes en parallèle alimentées à partir d'une prise d'eau de mer.

Puits de reprise équipés de 03 pompes dont une de secours, de débit unitaire 350 l/s et 5 m max de hauteur de refoulement.

Chaînes filtrantes qui sont les deux filtres d'une finesse de filtration de 400  $\mu$  et de débit unitaire de 700l/s.

Réservoirs métalliques: celui de vide de 5 m<sup>3</sup> et le réservoir anti-bélier de 12 m<sup>3</sup>.

Compresseur: type ATLAS COOPCO. Le débit d'air aspiré est de 235 m<sup>3</sup>/h

Trois groupes de pompage (dont un de secours), avec un débit unitaire de 350l/s.

#### **b) Unité de dessalement d'eau de mer:**

Le problème d'alimentation en eau brute de process que la société a rencontré au début de l'an 1990, a fait l'objet de demande d'une unité de dessalement d'eau de mer, implantée en 1994. Le procédé de base de l'unité est la distillation d'eau de mer, provenant de la station de pompage, avec une production 2000 m<sup>3</sup>/j soit 23 l/s. Cette unité est équipée essentiellement d'un évaporateur, une chaudière de vapeur, un éjecto-compresseur et d'un condenseur distillateur.

### c) *Centrale thermique:*

Cette centrale reçoit la vapeur chaude récupérée au niveau de la chaudière de grillage. Avant d'être réutilisée dans le process, cette vapeur va subir une grande détente dans un détendeur pour diminuer sa pression de 38 bars à 7 bars, ce qui entraîne une diminution de sa température de 450°C à 265°C. La centrale dispose aussi d'une chaudière auxiliaire à vapeur qui alimente les ateliers en vapeur en cas d'arrêt de grillage, et d'un turbo-alternateur tournant en vapeur de la centrale et produisant 2.5 Mw d'énergie électrique.

### d) *Station d'air comprimé:*

Équipée d'un grand compresseur à piston en forme de V, fonctionnant en parallèle plus deux autres différents à vis de type ATLAS COOPCO en plus d'un nouveau compresseur à vis.

Ces compresseurs ont été conçus pour aspirer l'air atmosphérique, et le comprimer jusqu'à une pression de 7 bars. L'air comprimé produit est stocké dans deux ballons, puis distribué selon la demande des ateliers.

### e) *Neutralisation :*

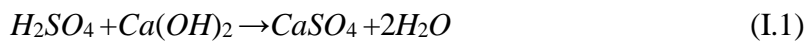
L'atelier de neutralisation est destiné à traiter les effluents acides de l'usine de manière à insolubiliser les éléments nocifs à un PH tel qu'ils puissent être déversés à la mer après décantation.

La plupart des rejets de l'usine tels que les effluents acides, effluents liquides de stationnement d'épuration (grillage) et d'autres sont stockées en tête de la neutralisation, ensuite sont envoyées vers trois (03) cuves de traitements équipées d'agitateurs rapides et d'injecteur d'air.

Au niveau de la première cuve, l'ajout d'un lait de chaux est nécessaire, dans la deuxième cuve est facultative, de telle façon que cette addition soit contrôlée par la mesure du *pH* (entre 09 et 10).

À travers une cuve tampon, la solution de la troisième cuve est envoyée vers un décanteur clarificateur avec l'ajout d'un flocculant (magnafloc) afin de faire la séparation solide/liquide, ensuite, l'underflow sera filtré dans un filtre tambour et les gâteaux seront transférés pour évacuation. L'overflow et le filtrat du filtre à tambour peuvent être déversés dans la mer. Une partie de cette solution claire est recyclée en tête pour la préparation du lait de chaux.

Le lait de chaux utilisé est préparé par une chaux hydratée superfine 93% ( $Ca(OH)_2$ ) ou de chaux vive  $CaO$  , mélangée avec la solution claire.



Cette réaction peut être considérée complète pour un  $pH$  entre 09 et 10.

### *B- Laboratoire central*

Le laboratoire est en relation avec tous les ateliers de l'usine dans la chaîne de production, afin de contrôler le process qualitativement et quantitativement, depuis la matière première (blende crue) jusqu'au produit fini. Le laboratoire comporte 04 sections [8]

#### Echantillonnage:

C'est un atelier très important. En effet les analyses d'un échantillon ne seront véritablement représentatives que dans la mesure où l'échantillonnage aura été fait d'une manière correcte. Donc il faut faire une série d'options pour que l'échantillon soit prêt à être analysé.

#### Section des analyses classiques:

Au niveau de cette section, on utilise les différentes méthodes d'analyses quantitatives ou la détection des éléments en majeurs, telles que:

- Volumétrie
- Gravimétrie
- Titrimétrie.

Les principaux dosages à envisager dans cette section sont: le dosage du zinc, cuivre, chlore, des sulfites dans les eaux... ..chaque élément a un indicateur spécifique et un mode opératoire approprié.



**FigureI-9:** photo de service d'analyse classique du laboratoire central.

### Section colorimétrie:

La colorimétrie est une méthode utilisée pour l'analyse des solutions, et elle est conçue pour les analyses des éléments de traces, comme le thallium, germanium, arsenic, aluminium, antimoine, cobalt... chaque élément a un réactif spécifique qui donne une certaine couleur selon la concentration. C'est une méthode optique d'analyse basée sur la mesure de l'absorption de la lumière par la substance à analyser et de déterminer la concentration, d'après le degré d'absorption du flux lumineux passant à travers la solution.

### Section spectrophotométrie :

Cette section comprend trois types d'analyse:

Analyse par absorption atomique: qui consiste à déterminer l'absorbance des métaux en fonction des concentrations par des échantillons standards. Les différents métaux à analyser par cette **méthode** sont: Cd, Cu, Fe, Pb, Ag, Mg, Ni, Tl, Co, Na, Zn, Bi, K.

Analyse spectrographique: c'est une analyse qualitative et semi qualitative qui permet de reconnaître l'existence de certains éléments et leur teneur à partir des raies spécifiques à chaque élément et de sa longueur d'onde.

Analyse spectrale: est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments chimiques, le principe de cette méthode consiste à l'analyse spectrale d'émission optique.

Les différentes mesures de l'analyse spectrale sont effectuées au niveau des opérations technologiques suivantes :

- zinc de refonte de: Pb, Cd, Cu, Fe, Ag, Sn, Tl, Ni.
- zinc alliage en pastilles de (bloc de 01 tonne et de 02 tonnes): Pb, Cd, Cu, Fe.
- zinc alliage sous forme de zamak : Al, Mg, Cu, Pb, Cd, Fe, Sn.

### **b- Maintenance mécanique :**

Composé de deux services :

Service intervention : Intervient dans la réparation des machines à la demande de l'exploitant et opère également en préventif.

Service fabrication : Intervient à l'intérieur de l'atelier de maintenance pour réaliser les pièces mécaniques indispensable à l'outil de production et les éléments de chaudronnerie.

### **C- Maintenance électrique et régulation :**

Cet atelier a pour objectif, la maintenance électrique des équipements de l'usine et celle électronique des systèmes de régulation automatique des paramètres de production dans toute la chaîne de production.

### **D- Gestion des stocks :**

Un magasin a été prévu pour le stockage des pièces de rechange et des produits chimiques, intervenant dans les opérations du process de fabrication pour permettre une adjonction de la chaîne de production. Actuellement le magasin contient 35000 articles d'une valeur supérieure à 50 MDA.

### **I.2.3 Soutien administratif :**

L'usine dispose d'un certain nombre de départements pour la gestion administrative comprenant :

Département commercial :

La mission de cette structure consiste en la commercialisation des produits finis et de l'achat de la matière première.

Département approvisionnement :

Ce département est chargé de réaliser les achats hors matière première et la passation de contrats de prestation de service

Département ressources humaines :

Gère la carrière professionnelle du personnel, des congés, de la paie et le social. Cette structure est répartie en quatre sections.

Département comptabilité et fiscalité :

Effectue la comptabilité générale de la société

Département budget et finances :

Elabore le plan annuel de gestion et suit la trésorerie

Département communications :

Chargé de transmettre les politiques de la société aux travailleurs et aux parties intéressées.

NB : Le PDG est assisté par un assistant en informatique, un juriste et un assistant de sécurité.

**I.3** *Discussions sur les aspects techniques, économiques et environnementaux du procédé ALZINC.*

### **I.3.1 Aspects techniques de la production du zinc :**

#### **Qualité du zinc produit :**

ALZINC produit du Zinc métal d'une haute pureté, ce qui lui a permis de l'enregistrer au marché des métaux de Londres sous le label « SNS SHG ». Les deux tiers du zinc placés sur le marché mondial doivent titrés au moins 99,995% de Zn. La qualité est devenue la référence concurrentielle et l'élément catalyseur principal du progrès et du développement dans les différents domaines de l'activité de la société. A cet effet, un laboratoire effectue des analyses sur tout les sous-produits au cours du process, de la matière première jusqu'au produit fini afin de garantir une qualité conforme aux normes.

Dans le but d'atteindre les objectifs de qualité, la société a doté le laboratoire d'un matériel de haute technologie et a sensibilisé le personnel de l'importance de la qualité dans la pérennité de l'entreprise.

#### ***Réhabilitation des installations :***

La réhabilitation d'une partie des installations a permis un fonctionnement normal du complexe et un rejet de gaz (SO<sub>2</sub>) à l'atmosphère conformément aux normes internationales.

### ***Problème de l'alimentation en eau industrielle et pour le refroidissement :***

L'acquisition d'une station de dessalement d'eau de mer en 1994, a permis une autonomie dans la marche des installations par la maîtrise des émanations de gaz d'un côté, et le désistement pour le compte de la population et de l'agriculture d'une grande quantité d'eau.

### ***Problème des rejets solides :***

Afin d'éviter toute contamination de la nappe phréatique et du littoral par des métaux lourds, la gestion des déchets spéciaux s'est concrétisée par la réalisation du premier bassin de stockage des rejets solides conformément aux normes en vigueur ,entré en exploitation en juillet 2001.

Un deuxième centre d'enfouissement est en cours de réalisation pour délocaliser les 400000 tonnes de ferrites de zinc stockées sur la falaise qui surplombe le complexe.

## **I.3.2 Aspects économiques de la production du zinc :**

### **I.3.2.1 Fiche commerciale:**

La pérennité dans la production de zinc consiste en l'extraction maximale de zinc, vu que le paiement de la blende prend en compte la teneur du zinc contenu.

A cet effet la société déploie des efforts considérables pour récupérer le maximum de zinc par une mise en solution plus fiable, et la réflexion sur la récupération du zinc dans les résidus solides par des investissements à court terme.

La société importe 80.000T de concentré de zinc ZnS via le port de Ghazaouet.

Tableau I-1: La vente de produit fini en zinc se résume en : [2]

Ventes	2004	2005	2006	2007
Marché National U/MDA	1103	1231	1325	1339
Exportations U/MDA	1212	1751	1745	2773
<b>TOTAL</b> U/MDA	2315	2982	3070	4112

### I.3.3 Aspects environnementaux de la production du zinc :

L'entreprise, dans un souci de mise à niveau de son processus industriel visant à réduire son impact sur l'environnement, a entrepris les actions suivantes :

La protection du littoral était la priorité d'ALZINC, par la mise en exploitation de l'atelier de neutralisation des effluents acides, et ce, depuis 1989.

La réhabilitation d'une partie des installations a permis un fonctionnement normatif du complexe et un rejet de gaz à l'atmosphère, conformément aux normes internationales.

La mise en place du système de management environnemental (ISO 14001) a permis une identification des aspects environnementaux les plus significatifs et l'élaboration d'un programme environnemental ciblant l'amélioration continue.

Ces efforts se sont traduits par la certification ISO du système, en Mai 2006,

Opérations de rénovation en projet :

- Elimination des barrières environnementales :

- Traitement des boues journalières et stockées.
- Augmentation de la capacité de production :

- 55.000t/année de zinc.
- Augmentation de la récupération de zinc :

- 95% du zinc contenu dans le concentré (le zinc contenu dans les boues stockées est libre) Projet Jarosite.

- Optimisation de la consommation de poudre du zinc :

- 5% de la production de cathodes.

- Réduction de consommation spécifique de l'énergie

3.200Kwh/t de zinc cathode à l'électrolyse

- ✚ Considérant le niveau de prix qu'a connu le zinc au début de l'année 2006.

Considérant le taux d'extraction actuel à ALZINC, qui est environ 89%.

Considérant l'évolution des procédés d'extraction de zinc dans les usines similaires qui atteint 96%

- ✚ Vu que les charges d'exploitation restent égales pour tous les producteurs de zinc.
- ✚ Vu que le prix du zinc est déterminé par le marché mondial des métaux de Londres. [2]

### I.4 L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Il est présent dans la nature sous forme de zincite[9].

#### I.4.1 Les propriétés de ZnO

##### a) Propriétés physiques

- Le **ZnO** est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à la température ambiante).
- Il a une importante énergie de liaison des excitons (60 MeV) avec une conductivité naturelle de type **n**.
- Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge.
- Il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante. [10]

**b) Propriétés cristallographiques**

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite :

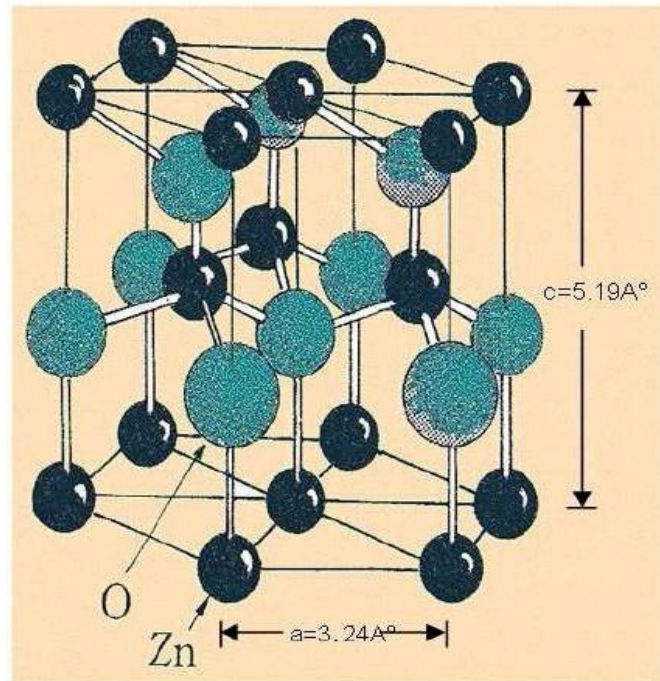
$$a=b=3,2499 \text{ \AA}, c=5,2060 \text{ \AA}, \alpha=\beta=90^\circ \text{ et } \gamma=120^\circ$$

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

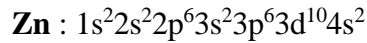
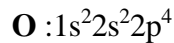
Dans lequel les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (**Figure I-10**)



**Figure I-10 : Structure cristalline du ZnO. [10]**

### c) Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



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

### d) Propriétés chimiques et catalytiques

- L'efficacité de l'oxyde de zinc est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [11].
- L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) [12-13].
- Il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions d'oxydation comme l'ozone et réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [14].
- Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [15].

### I.5 Applications de l'oxyde de zinc

- Il est très utilisé dans l'industrie de caoutchouc de grosse consommation, avec 57% du marché.
- L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur.

- Utilisé comme un protecteur contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.
- Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés [16].
- Ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.
- l'oxyde de zinc en couche mince à de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique [17].
- Il considère comme un élément de base dans la structure des photopiles solaires [18].

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and small circular details at the corners.

## Chapitre 2

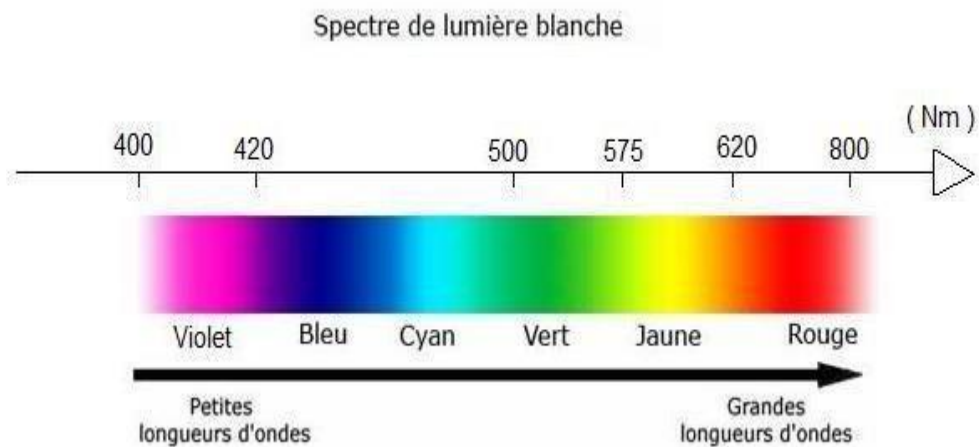
*Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement*

**II.1 Introduction:**

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore. [19]

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm).

La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant (**figure II-1**).

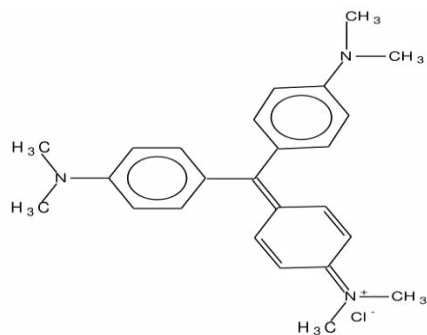


**Figure II-1 :** Domaines d'absorption de la lumière visible.

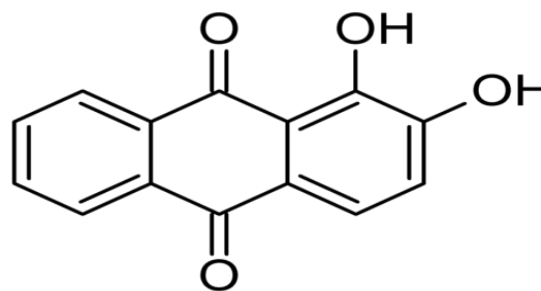
On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs instaurations qui contribuent hautement à son l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. De plus, ces chromophores possèdent souvent des autochromes comme -OH, -NH<sub>2</sub> et des halogènes.

Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat.

Des exemples de colorants sont montrés dans **les figures (II-2) et (II-3)**.



**Figure II.2:** *Formule semi-développée structure de colorante De violet de gentiane*



**Figure II.3 :** *Alizarine.*

## Chapitre 2 : Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement

*Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité Croissante [20]*

<b>Groupes Chromophores</b>	<b>groupes Autochromes</b>
<b>Azo (-N=N-)</b>	<b>(Amino -NH<sub>2</sub>)</b>
<b>Nitroso (-N=O ou -N-OH)</b>	<b>(Methylamino -NHCH<sub>3</sub>)</b>
<b>Carbonyle (&gt;C=O)</b>	<b>(Dimethylamino -N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>
<b>Vinyl (-C=C-)</b>	<b>Hydroxyl (-HO)</b>
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub> OU =NO-OH)</b>	<b>Alkoxyl (-OR)</b>
<b>thiocarbonyle (&gt;C=S)</b>	<b>Iodi (I-)</b>
<b>Methine (-CH=, -CR=)</b>	<b>Bromo (Br-)</b>
<b>Azomethine (-CH=NH)</b>	<b>Chloro (Cl-)</b>

### II.2 Origine des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau, des textiles et des aliments etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Ces colorants sont tous des composés aromatiques [21] d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Dans leur ensemble, ils sont obtenus à partir de sources végétales.

### II.3 Classification des colorants:

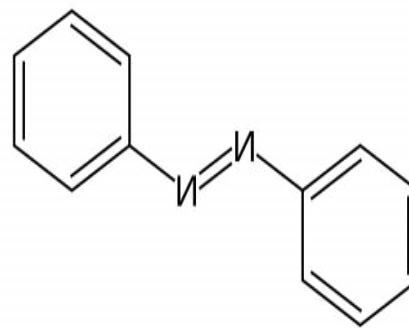
Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, classification selon leur constitution chimique, tinctoriale et technique [22] :

#### II.3.1. Classification selon la constitution chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

#### *Les colorants azoïques:*

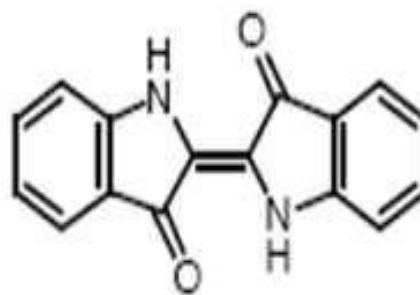
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [35,23].



**Figure II-4 :** Exemple de colorant Azoïque.

#### *Les colorants indigoïdes*

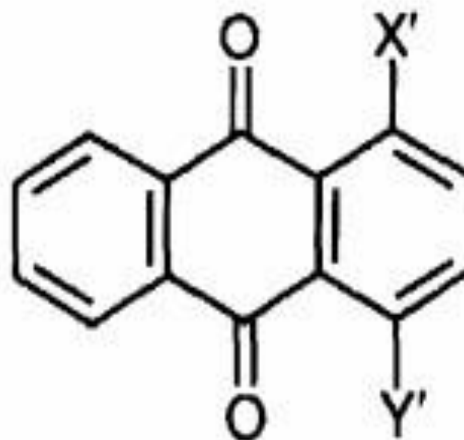
Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [23,24].



**Figure II-5 :** structure de colorant indigoïdes

### *Les colorants anthraquinoniques:*

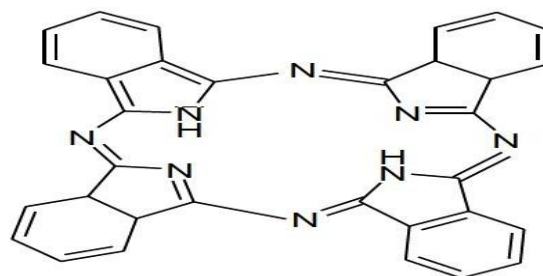
Toutefois, une teinture uniforme est obtenue plus facilement avec les anthraquinoniques car ils ont une taille moléculaire plus faible. Par conséquent, ce type de colorants est plus adapté à la teinture en nuances claires alors que les colorants azoïques, qui ont une taille moléculaire plus importante et qui sont moins chers, conviennent mieux pour l'obtention de nuances foncées [25].



**Figure II-6 :** Structure d'anthraquinoniques

### *Les colorants phtalocyanines*

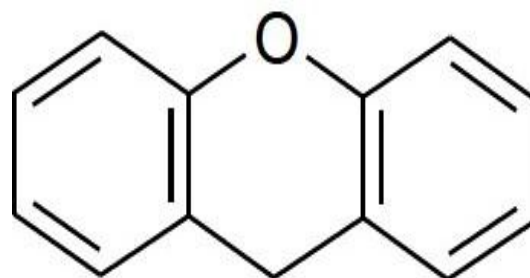
Une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [26].



**Figure II-7:** Structure de la phtalocyanine

### *Les colorants xanthènes*

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [27]



**Figure. II-8 :** structure du xanthène

### Les colorants nitrés et nitrésés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur

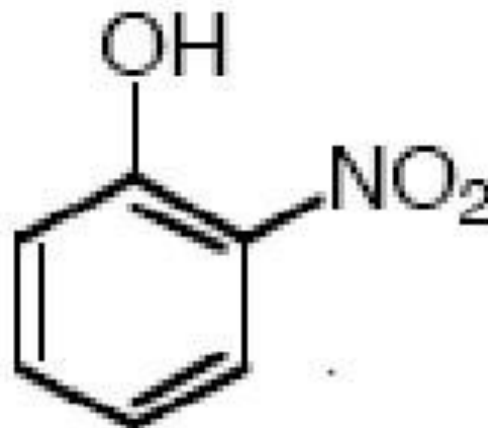


Figure II-9 : Exemple de colorant nitré (Hydroxyle ou groupes aminés) [22].

### II.3.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale intéresse le teinturier. Les éléments clés sont la solubilité du Colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la Fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les Auxochromes [28]

#### a) Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leur groupements Sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés Parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (Laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. [29].

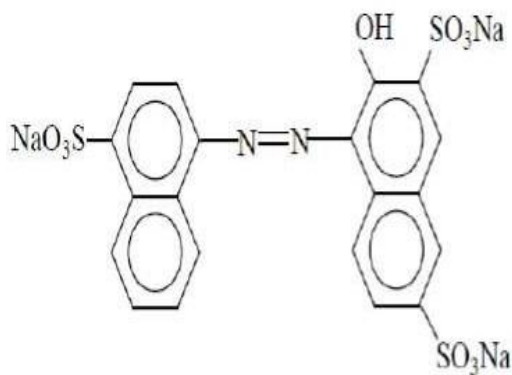


Figure II-10 : structure de Colorant acide

### b) Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la Laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur les quelles ils permettent des nuances très vives et résistantes[30].

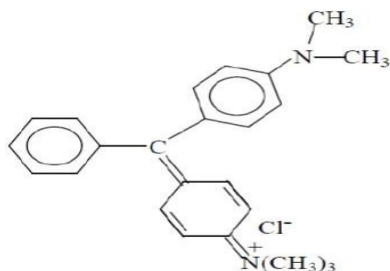


Figure II-11: structure de Colorant basique

### c) Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles en jean ou denim [22].

Figure

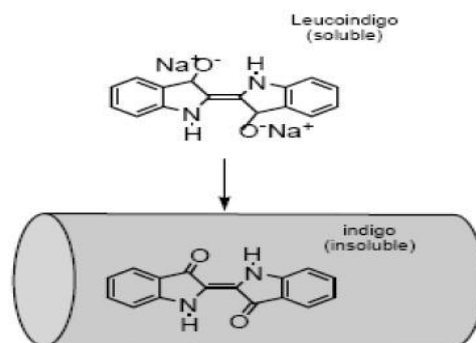


Figure II-12 :  
Exemple de Colorant de cuve

## Chapitre 2 : Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement

### d) Les colorants directs:

Ce sont des colorants à caractère anioniques; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux Alcalins (sulfate de sodium, chlorure de Sodium etc.) sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [31].

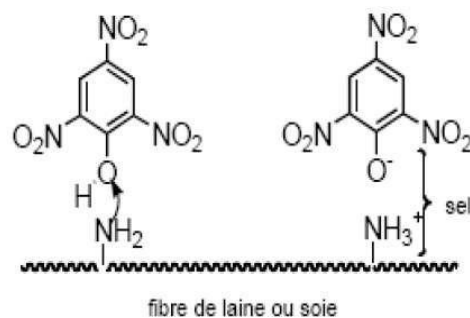


Figure II-13 : structure de Colorant direct.

### e) Les colorants à mordants [32] :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

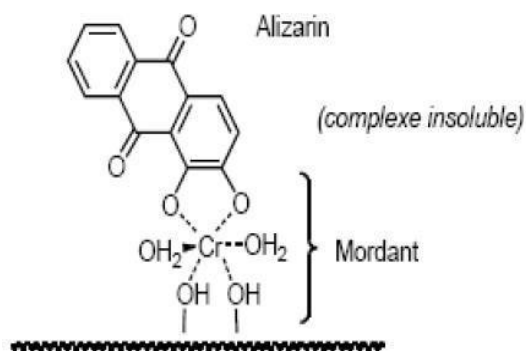


Figure II-14 :Exemple de Colorant à mordants.

### f) Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non- ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acide ou basique (fibres synthétiques telles que polyester, Polyamide, poly acrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques [38].

### II.3.3 *classification technique*

#### **les colorants naturels :**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus stricte.

#### *les colorants synthétiques:*

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [32], Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [33].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G= green; B= bleu ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [34].

### *II.4 Application des colorants :*

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles [35]:

- a) L'industrie de matière plastique (pigment).
- b) L'industrie du bâtiment : peintures (pigment).
- c) L'industrie pharmaceutique (colorant).
- d) L'industrie des cosmétiques.
- e) L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- f) L'imprimerie (papier, encre).

### *II.5 Aspect toxicologique et impact environnemental:*

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

#### **a) Toxicité sur la santé humaine :**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [36] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane . Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [36].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [36]. En 1913, pour la première fois, on s'est rendu compte qu'il y avait

## Chapitre 2 : Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement

une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [25]. D'autres recherches [37] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purpura, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [37]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [37]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [24].

### b) Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels :

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse. [24]

### c) Impacts Environnementaux :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants

résiduels [37]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

### *II.6 Traitement des colorants :*

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage) et/ ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation (solide/liquide). Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [21,27] se divisent en deux types :

- ✓ Physico-chimique
- ✓ Biologique

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibre utilisé
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

*Tableau II.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [39,19].*

### II.6.1 Procédés physico- chimiques :

#### II.6.1.1 Adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux.

En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages :

elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. À l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [34].

### **II.6.1.2 *coagulation - flocculation* :**

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour enlever davantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique.

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui avec les polluants organiques forme des floccs. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration, [29].

### **II.6.1.3 *filtration sur membranes*:**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de Co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc.... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nano filtration sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

### **II.6.1.4 *les POAs* :**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [29].

#### **II.6.1.4.1 *Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton***

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée

durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [25].

### II.6.1.4.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique :

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [25].

### II.6.1.4.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique :

La photo dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [29].

## II.6.2 Procédés biologiques:

La présence dans les eaux ou dans le sol, les polluants organiques sont toujours existée. Leurs éliminations par des microorganismes constituent le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence d'O<sub>2</sub> et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'O<sub>2</sub> [40].

### II.6.2.1. Traitement aérobie :

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [39]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [31]. La décoloration observée dans

ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

### *II.6.2.2. Traitement anaérobie:*

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants.

La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [32] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques

## Chapitre 2 : Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation / Floculation</b>	Chaux, FeCl <sub>3</sub> ,  Poly électrolytes.	Équipement simple - Décoloration relativement rapide.  -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues - Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables - Réduction spécifique de la couleur
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse,  Nanofiltration,  Microfiltration,  Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques  -Faible consommation Energétique	Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide  des membranes
<b>Adsorption</b>	Carbone activé,  Sciure de bois,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation Pour certains adsorbants.	-Lent et limité en volume -Sélectif -Formation de boue
<b>Oxydation Chimique</b>	Ozone  Réactif de Fenton  Chloration	-Traitement de gros Volumes -Diminution nette de la coloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple	-Efficacité limitée pour certain Colorants -Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous produits de chloration
<b>Réduction Chimique</b>	Chlorure d'étain,  Hydrosulphite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques - Dégradation

**Chapitre 2 : Les colorants synthétiques, leur effet dans l'environnement et les méthodes de traitement**

			incomplète
<b>Procédés Biologiques</b>	Aérobie	-Approprié pour les colorants insolubles	-Spécifique à certains colorants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants	-Décoloration variable -Grandes quantités de boue générées -Besoins énergétiques importants -Beaucoup de produits toxiques non dégradés

*Tableau II.3:avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [40].*

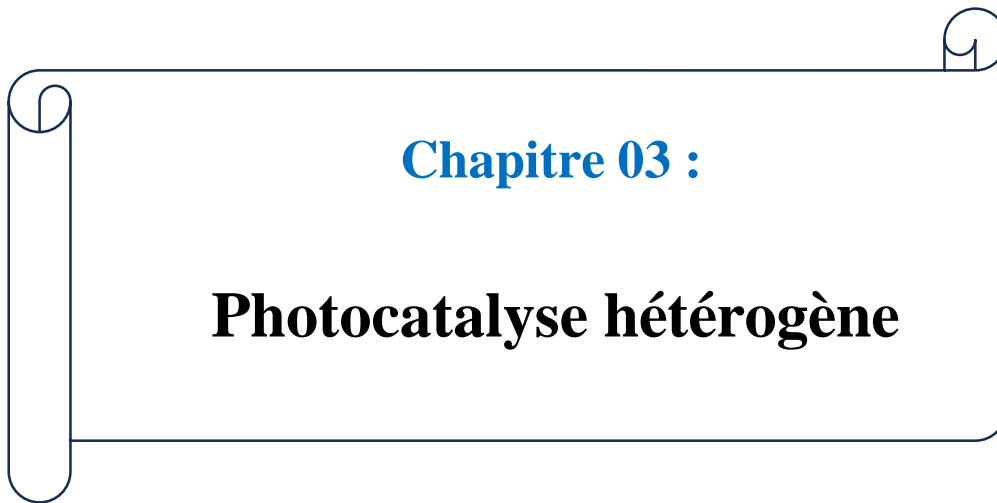
### II.7 Généralités sur le colorant utilisé dans notre étude (le violet de gentiane) :

Les violettes de méthyle sont des mélanges de pararosanilines de tétraméthyle, de pentaméthyle et d'hexaméthyle (cette dernière est également connue sous le nom de cristal violet ou violet de méthyle 10B). Pour cette raison, la nuance particulière diffère en fonction de la quantité de chaque cadeau. Plus les colorants sont méthylés, plus l'échantillon sera bleu foncé. Le violet de méthyle 6B est habituellement plus foncé que le violet de méthyle 2B, et le violet de méthyle 10B est habituellement encore plus foncé. Leur utilisation la plus commune est dans la coloration de Gram pour la démonstration et la classification primaire des bactéries. Les violettes méthyliques sont métachromatiques et sont parfois utilisées pour démontrer l'amyloïde.

Le nom de *violet de gentiane* est souvent utilisé pour les colorants dans ce groupe général, mais il ne peut pas être invoqué pour une cohérence dans l'identification. Il est préférable d'éviter complètement le nom. [30]



Figure II.15 : Violet de gentiane

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left and a small circular element at the top right corner.

**Chapitre 03 :**

**Photocatalyse hétérogène**

### 1. Introduction:

Les recherches sur la photocatalyse ont connu un essor considérable à partir des années 1970, notamment grâce aux travaux pionniers de Fujishima et Honda [41], qui ont mis en évidence le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs à large bande interdite, tels que les oxydes métalliques. À partir des années 1980, l'intérêt scientifique s'est élargi vers de nouvelles applications, en particulier la dégradation photocatalytique de polluants organiques présents dans les milieux aqueux et atmosphériques.

Dans un contexte marqué par une pollution industrielle croissante, le traitement des eaux usées chargées en polluants organiques persistants, notamment les colorants synthétiques, constitue un enjeu environnemental majeur. Parmi les méthodes émergentes, la photocatalyse hétérogène s'impose comme une technologie propre, efficace et durable. Ce procédé repose sur l'activation, par une source lumineuse (souvent UV), d'un matériau semi-conducteur, généralement un oxyde métallique, capable de générer des espèces réactives responsables de la dégradation des contaminants.

Dans cette perspective, les boues industrielles riches en ZnO (oxyde de zinc), en particulier sous leur forme cristalline wurtzite, présentent un intérêt considérable. Issues de procédés métallurgiques ou chimiques, ces boues représentent à la fois un déchet industriel problématique et une ressource potentielle en catalyseurs. Le ZnO est reconnu pour ses excellentes propriétés photocatalytiques, sa stabilité chimique, son abondance naturelle et sa faible toxicité, en faisant un matériau de choix pour la dégradation de composés organiques sous irradiation UV.

La valorisation de ces boues dans des procédés de photocatalyse hétérogène constitue une approche innovante permettant à la fois la réduction des volumes de déchets industriels et la production de photocatalyseurs à faible coût. Elle s'inscrit pleinement dans une logique de développement durable et d'économie circulaire, transformant un sous-produit industriel en un matériau fonctionnel pour la dépollution.

Ainsi, l'étude de la photocatalyse hétérogène utilisant la boue riche en ZnO offre une double opportunité : d'une part, valoriser un déchet industriel et, d'autre part, contribuer activement à la protection de l'environnement par la dégradation efficace des polluants organiques.

## 1.2. Définitions : Photocatalyse hétérogène et photocatalyse

### ➤ Photocatalyse hétérogène :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [45]. Il est à l'heure actuelle encore beaucoup sujet de débats. Par exemple, pour certains, l'idée de réaction photocatalytique n'est pas correcte [46]. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur, lequel est un réactif. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée « **photocatalyseur** » [47,43].

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

- La photocatalyse : est un cas particulier de cette catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation des matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés...ect adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [48].

### 1.3 Principe de la photocatalyse hétérogène :

Le principe de la photo catalyse hétérogène est basé sur la génération de photo électrons( $e^-$ ) dans la bande de conduction et de trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence du semi- conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite.les charges  $e^-/h^+$  migrent à la surface du semi-conducteur ou elle servent de site redox pour la destruction de polluants adsorbés .

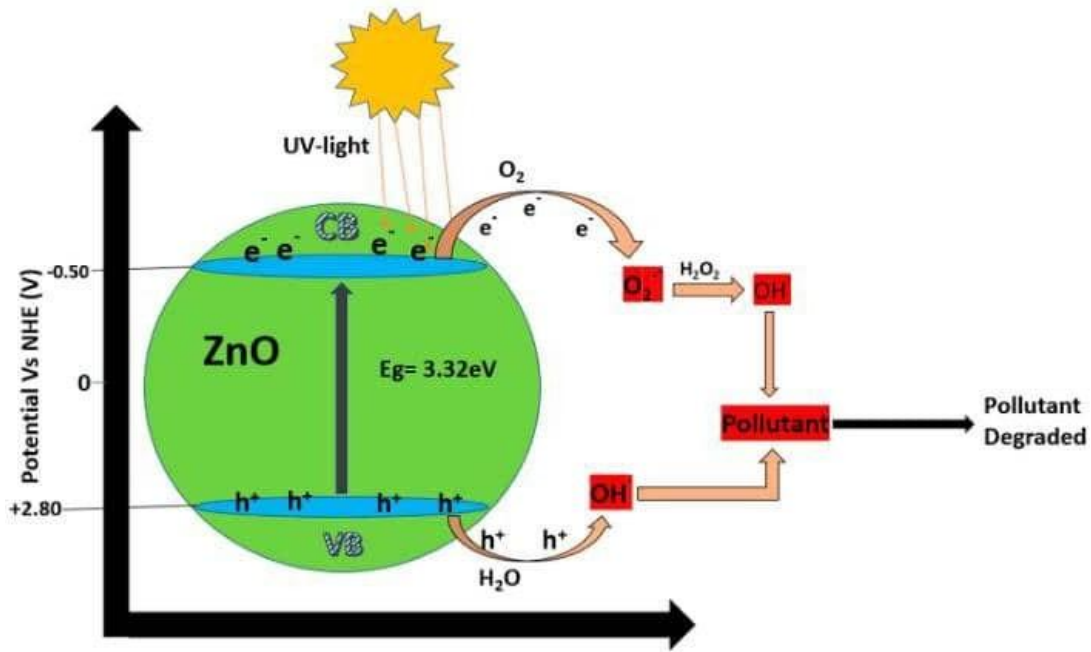
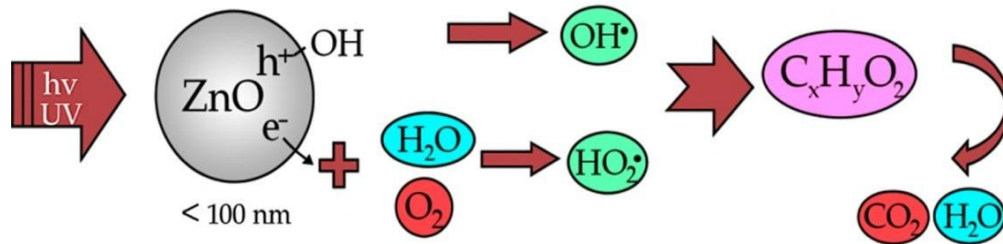


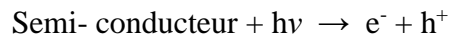
Figure III.1 : schéma montrant le principe de la photocatalyse .

La figure III.1 montre comment les espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie  $h\nu > E_g$  et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.

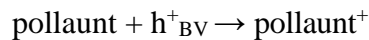
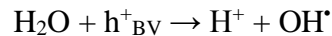
Le mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques, représenté schématiquement sur la Figure III.2 est encore aujourd'hui sujet à discussion et tous les moyens d'oxydation ne sont pas déterminés avec certitude :



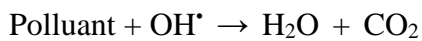
**Figure III.2 :** Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques .



- ✓ Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semiconducteur, suivant les réactions :



- ✓ Les radicaux hydroxyles formes principes également à la dégradation des polluants :



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

#### 1.4 Distinction entre photocatalyse homogène et hétérogène:

##### 1. Photocatalyse homogène :

le catalyseur est dans la même phase que le milieu (souvent liquide).

## 2. Photocatalyse hétérogène :

Le catalyseur est sous forme solide (souvent un oxyde métallique) et les réactions se déroulent à sa surface. Cette dernière est plus répandue pour le traitement de l'eau et de l'air, car elle permet une récupération facile du catalyseur.

### *1.5 Mécanisme général de la photocatalyse hétérogène:*

#### **Le mécanisme implique :**

L'absorption de photons  $\rightarrow$  excitation d'électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence vers la bande de conduction.

Formation de trous ( $h^+$ ) en bande de valence.

Ces paires  $e^-/h^+$  interagissent avec l'eau et l'oxygène pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ).

Ces radicaux dégradent les polluants organiques en sous-produits inoffensifs ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ).

### *2. Matériaux photocatalytiques:*

#### **2.1 Propriétés des semi-conducteurs:**

Les semi-conducteurs efficaces en photocatalyse doivent présenter :

- ◆ Une bande interdite (band gap) adaptée à l'absorption de la lumière UV ou visible.
- ◆ Une grande surface spécifique pour favoriser les interactions avec les polluants.
- ◆ Une stabilité chimique et une faible toxicité.

#### **2.2 Critères de sélection des photocatalyseurs:**

Le choix dépend de :

- ✓ La nature des polluants à dégrader.
- ✓ La source lumineuse disponible (UV ou solaire).

- ✓ La recyclabilité et la durabilité du matériau.

### 2.3 Focus sur l'oxyde de zinc (ZnO) : structure, propriétés et intérêt environnemental

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (~3,2 eV), actif sous UV. Il présente :

- ✓ Une bonne activité photocatalytique,
- ✓ Une grande stabilité thermique et chimique,
- ✓ Une abondance naturelle et un coût faible,
- ✓ Une non-toxicité relative, ce qui le rend favorable pour les applications environnementales.

### 2.4 Forme wurtzite du ZnO et son activité photocatalytique:

La structure wurtzite est la forme cristalline thermodynamiquement stable du ZnO. Elle possède :

- ◆ Une polarité structurale qui favorise la séparation des charges  $e^- / h^+$  ,
- ◆ Une activité catalytique élevée grâce à ses plans cristallins actifs (notamment les plans (001)).

## 3. Phénomènes physico-chimiques impliqués:

### 3.1 Excitation électronique et génération de paires $e^- / h^+$ :

Sous irradiation lumineuse, le ZnO absorbe un photon, ce qui excite un électron. Le trou ( $h^+$ ) laissé dans la bande de valence est capable d'oxyder l'eau ou les ions  $OH^-$  en  $\bullet OH$ , tandis que l'électron réduit l'oxygène dissous.

### 3.2 Formation des espèces réactives ( $\bullet OH$ , $O_2^- \bullet$ , etc.):

Les principales espèces actives :

- Radicaux hydroxyles  $\bullet OH$
- Superoxydes  $O_2^- \bullet$

- Peroxydes  $H_2 O_2$  Ces espèces sont hautement oxydantes et attaquent les liaisons des polluants organiques.

### 3.3 Réactions d'oxydation des polluants organiques:

Les molécules organiques subissent :

- ◆ Des ruptures de liaisons aromatiques (ex : colorants)
- ◆ Une dégradation en molécules plus simples
- ◆ Une minéralisation complète en  $CO_2$  et  $H_2 O$

## 4. Facteurs influençant la photocatalyse:

### 4.1 Influence du pH

Le pH influence :

- ◆ La charge de surface du catalyseur,
- ◆ La solubilité des polluants,
- ◆ La stabilité des radicaux produits.

### 4.2 Intensité lumineuse et nature de la source:

Plus l'intensité est élevée, plus la production de paires  $e^- / h^+$  est efficace. Le ZnO est principalement activé par les UV, mais peut être dopé pour fonctionner sous lumière visible.

### 4.3 Concentration du catalyseur:

Une quantité optimale de catalyseur est nécessaire :  
trop peu → activité faible ; trop → effet d'ombre et agglomération des particules.

### 4.4 Nature du polluant:

Les polluants très colorés ou complexes peuvent absorber les UV, limitant l'activation du catalyseur. Certains sont plus résistants à l'oxydation.

## 5. Applications environnementales:

### 5.1 Traitement des eaux usées : dégradation des colorants

La photocatalyse est utilisée pour dégrader des polluants comme :

- Le violet de gentiane,
- Le méthylène bleu,
- Le rouge congo.

Elle permet une minéralisation partielle ou complète, contrairement à d'autres méthodes qui se limitent à la décoloration.

### 5.2 Cas spécifique des boues riches en ZnO comme catalyseurs:

Les boues industrielles riches en ZnO, souvent considérées comme des déchets, peuvent être transformées en photocatalyseurs efficaces après un traitement préalable :

- ◆ Échantillonnage, broyage, lavage, séchage et calcination (400 °C) pour activer la forme wurtzite.
- ◆ Analyses (XRD, FTIR, UV-Vis) pour confirmer la structure et les propriétés.

#### ❖ Avantages :

- Valorisation de déchets → économie circulaire
- Réduction des coûts
- Activité comparable au ZnO pur

#### ❖ Limites :

- Présence de métaux lourds ou impuretés

- Nécessité de purification pour éviter le relargage

### 5.3 **Avantages et limites de la photocatalyse hétérogène:**

#### ❖ **Avantages :**

- Processus propre et efficace
- Pas de résidus toxiques
- Utilisation de la lumière solaire gratuite

#### ❖ **Limites :**

- Nécessité d'une source lumineuse intense
- Réutilisation du catalyseur parfois difficile
- Faible rendement sous lumière visible sans dopage

## **6. Perspectives et innovations:**

### **6.1 Dopage des photocatalyseurs (métaux, non-métaux):**

- ✓ Le dopage (Ag, Cu, N, S...) permet :
- ✓ D'étendre l'absorption à la lumière visible,
- ✓ D'améliorer la séparation  $e^- / h^+$  ,
- ✓ D'augmenter la durée de vie des charges.

### **6.2 Photocatalyse sous lumière visible:**

- ◆ De nouvelles stratégies visent à activer les photocatalyseurs sous lumière visible :
- ◆ Nanostructuration,
- ◆ Couplage de semi-conducteurs (ZnO/TiO<sub>2</sub> , ZnO/CdS).

### 6.3 Intégration dans des systèmes de traitement à grande échelle:

Les recherches actuelles s'orientent vers :

- ✓ Des réacteurs solaires,
- ✓ Des membranes photocatalytiques,
- ✓ Des matériaux composites réutilisables.



## 1. *Introduction :*

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'élimination d'un polluant organique par photodégradation en utilisant un rejet industrielle à base de ZnO et l'Hématite ainsi que d'autres oxydes.

Dans ce chapitre, les techniques d'analyse et le protocole expérimental utilisé sont illustrés. Nous présenterons les techniques de caractérisation du matériau préparé à partir des boues (rejet) industrielle, suivie par des tests de dégradation de colorants synthétiques (tel que le violet de gentiane) sous irradiation UV lampe et UV solaire. Elle comporte plusieurs étapes clés : préparation et activation de la boue, caractérisation physico-chimique (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, microscope optique, etc.), puis évaluation de l'activité photocatalytique en fonction des conditions opératoires (pH, concentration, temps d'irradiation, source lumineuse...).

## 2. *Les produits chimiques utilisés :*

### 2.1 les Colorants :

Le polluant modélisé utilisé dans cette étude sont:

Le violet de Gentiane(VG).



Figure IV .1 : Violet de gentiane

Quelques caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant:

**Tableau IV.1 : les propriétés physique-chimie de Gentiane Violet**

Nom usuel	Hexaméthyl pararosaniline cristale violet
Famille	Colorant trianyleméthane
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	$\approx 407,99$ g/mol
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	$\approx 50$ g/L (chlore) ou 1,3 mg/L (base)
Point de fusion	Décomposition à 205 - 215 °C
PH	$\approx 10$ (solution 2,5 - 3,5 g/L)
$\lambda_{max}$ (nm)	$\approx 590$ nm (500 - 600)nm plage visible violet
Source	Sigma - Aldrich (SDS ECHA/WCBI/ IARC ) Wikipedia

## 2.2. Préparation de solution du colorant VG:

Les manipulations de la photodégradation ont été menées dans un bêcher de 250 ml à température ambiante [20 :25°C].

La solution aqueuse de Violet de Gentiane est préparée à partir d'une solution mère de 1g/l, une concentration de 25 mg/l et 40 mg/l ont été choisie pour la photodégradation du ce colorant.

La procédure de préparation de la solution de Violet de Gentiane consiste tout d'abord à nettoyer et désinfecter soigneusement la fiole jaugée ainsi que tous les instruments utilisés, à l'aide d'un bain bouillant ou d'alcool. Ensuite, il faut peser la quantité exacte de poudre nécessaire (ou bien mesurer le volume approprié de la solution mère si elle est déjà préparée), puis l'introduire dans la fiole contenant une petite quantité d'eau distillée. La solution est ensuite agitée jusqu'à dissolution complète du colorant. Une fois le soluté entièrement dissous, on complète le volume avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de 500 ml. Il est ensuite essentiel de bien homogénéiser la solution en bouchant la fiole et en la retournant plusieurs fois. Une fois la préparation terminée, la fiole doit être correctement étiquetée (en indiquant la concentration, la date de préparation et l'origine de la

dilution), puis stockée à température ambiante, à l'abri de la lumière afin de préserver la stabilité du colorant.

## 2.2 Techniques d'analyses :

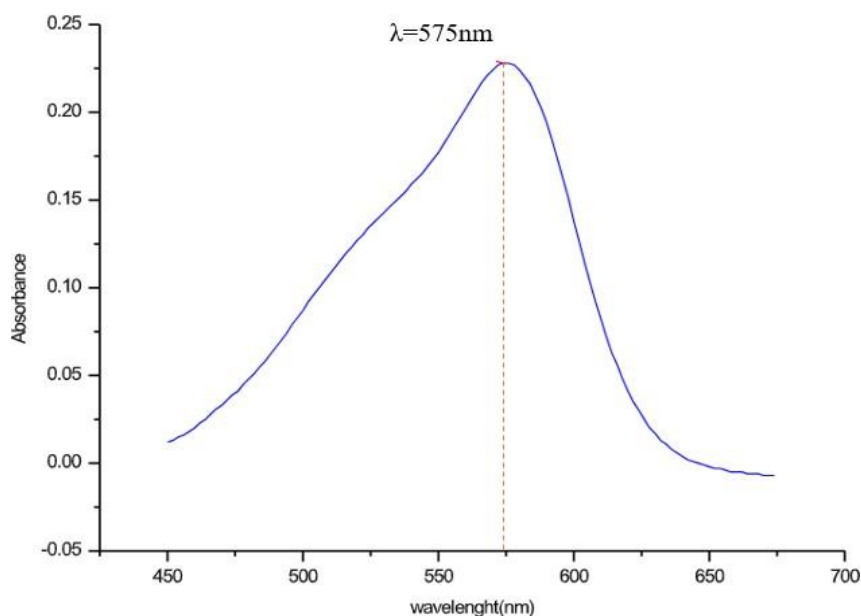
- **Spectrométrie d'absorption UV-Visible**

La spectrométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. En effet, lorsque'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. Les spectres d'absorption UV-Visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un spectromètre JENWAY 7305, les mesures ont été effectuées dans des cuves en plastiques .

- **Détermination de la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) :**

Un balayage sur un intervalle allant de 450 à 700 nm a été réalisé pour une solution de Violet de Gentiane (VG) à une concentration de 25 mg/l à un pH de 6,5.

**La figure IV.2 :** représente le spectre d'absorption du VG obtenu par balayage dans le domaine 400-800 nm



**Figure IV.2 :** courbe de balayage du violet de Gentiane

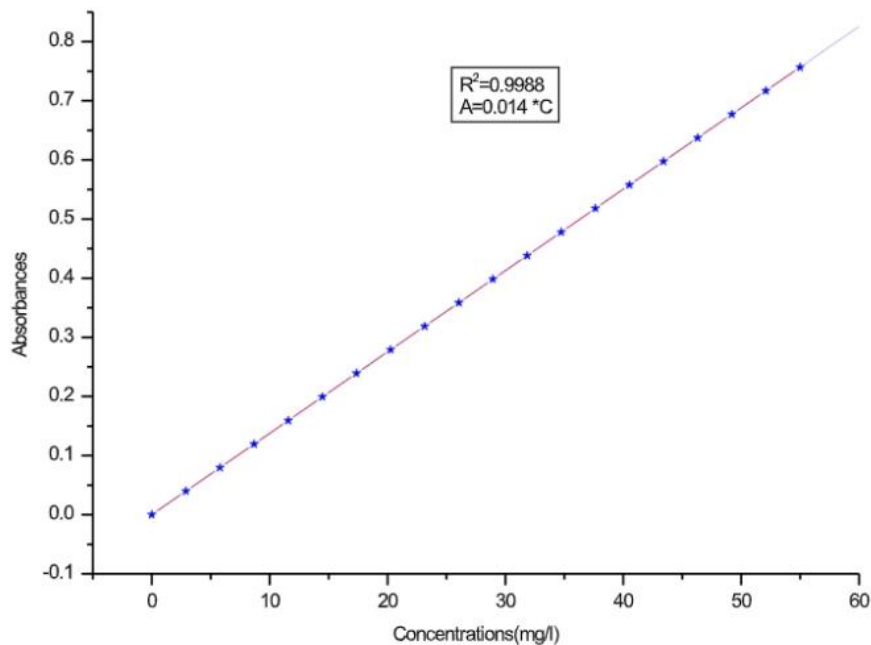
D'après le spectre d'absorption, la longueur d'onde d'absorption maximale du VG est de **575 nm**.

### 2.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les solutions allant de 1 jusqu'à 60 mg/l ont été suivies par la mesure de l'absorbance à 575 nm pour le Violet de Gentiane.

Le graphe de l'absorbance en fonction de la concentration est présenté sur la figure suivante :

**La figure IV.3** représente la courbe d'étalonnage de l'appareil pour le VG



**Figure IV.3:** courbe d'étalonnage du violet de Gentiane

### 3. Traitement de l'échantillon de la boue (BZC400):

#### 1. Échantillonnage:

Premièrement, avant prélèvement de la boue on doit prendre un échantillon représentatif. on utilise une spatule ou une sonde pour prélever des échantillons à différentes profondeurs (superficie, milieu, fond), ensuite on mélange les sous-échantillons pour obtenir un échantillon composite, et on met notre l'échantillon dans un récipient propre et hermétique (verre ou plastique).

- Cette étape pour prélever un échantillon représentatif de la boue contenant du ZnO.

#### 2. Broyage:

On Sécher légèrement la boue à l'air libre, On utilisons un mortier ou un broyeur mécanique pour broyer la boue. On Broye jusqu'à obtenir une poudre homogène sans gros grumeaux.

- Cette étape pour réduire la taille des particules pour faciliter le tamisage et les analyses.

#### 3. Tamisage:

Nous Utilisons un tamis de différents maille (on choisi  $d > 250 \mu\text{m}$ ). Ensuit on verser la poudre broyée sur le tamis placé sur un plateau récupérateur, et laisser agiter manuellement ou utilisons un tamiseur automatique pour récupérer la fraction fine qui passe à travers le tamis pour l'analyse.

**Le tableau IV.2** ci-dessous présente les dimensions des tamis ainsi que les quantités utilisées :

**Le tableau IV.2 : les dimensions de tamis**

Diamètre en $\mu\text{m}$	Masse (g)
D > 1	464
D >800	145
D >630	146
D >500	118
D >400	53
D >250	233
D >200	199
D >100	186
D <100	54

- Cette étape pour uniformiser la taille des particules.

#### 4. Lavage:

On Mélanger la poudre tamisée avec de l'eau distillée et laisser agiter pendant 10 à 15 minutes avec un agitateur magnétique, ensuite on laisse décanter ou centrifuger à 4000 tr/min pendant 10 minutes. On jette le surnageant et on répète l'opération 2 à 3 fois jusqu'à obtenir un surnageant clair.

- Cette étape pour éliminer les impuretés solubles ou organiques.

#### 5. Séchage:

On Étale l'échantillon lavé sur un verre a montre ou un plateau en inox et on sèche à l'étuve à 60–80 °C ( on a choisi 80c°) pendant 2 heures ,Laisser refroidir à température ambiante dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité.

- Cett étape pour éliminer toute trace d'humidité.



Figure IV .4 : Traitement de l'échantillon de la boue (BZC400)

**Remarque :**

Après séchage, la poudre obtenue peut être conservée dans un flacon fermé à l'abri de la lumière et de l'humidité.

**3.1.La Calcination :**

La calcination à 400 °C du rejet du zinc est une étape de traitement thermique utilisée pour modifier la composition chimique ou physique des déchets contenant du zinc, souvent issus de procédés métallurgiques, chimiques ou industriels

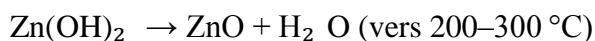
**3.1.2.Étapes de la calcination à 400 °C :**

**1. Séchage :**

Élimination de l'eau libre (à partir de 100 °C environ).

**2. Décomposition thermique :**

À 300–400 °C, certains composés comme  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ou  $\text{ZnCO}_3$  se décomposent :



**3. Formation de l'oxyde de zinc (ZnO) :**

Produit final stable à température ambiante, facile à récupérer chimiquement.

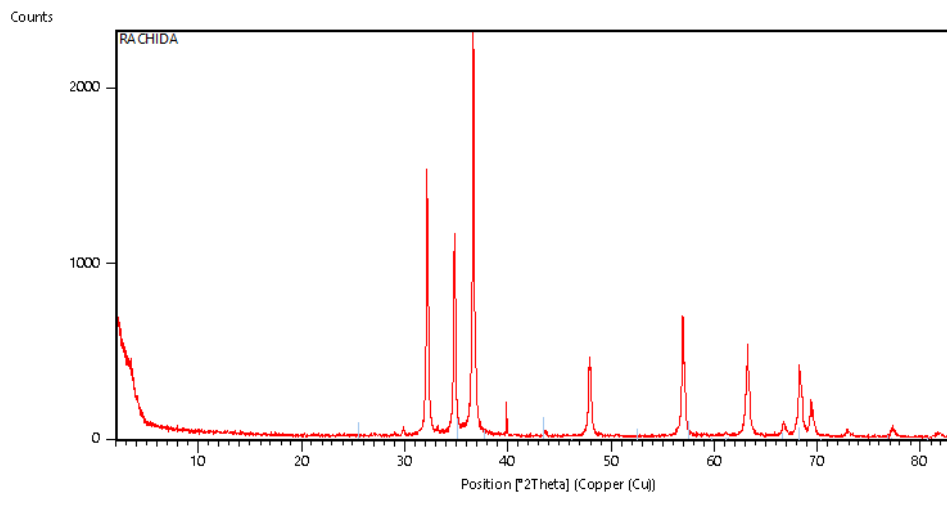
**4. Volatilisation partielle :**

À 400 °C, le zinc ne fond ni ne s'évapore encore (point d'ébullition ~907 °C), mais certains composés légers peuvent déjà se volatiliser légèrement.

### 3.2.Caractérisation de la Boue BZC 400 C °:

- **DIFFRACTION DES RAYON X(DRX):**

La figure IV.5 représente La diffraction des rayons X pour la boue nommée BZCà400 ° C :



**FigureIV.5 :** Diffractogrammes rayon x de la boue calcine a 400c

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des nanomatériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

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

Avec :

$d(hkl)$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ ).

$\theta$ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.  $n$  : ordre de la diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure ).SSS Figure : Schéma de diffraction de Bragg.

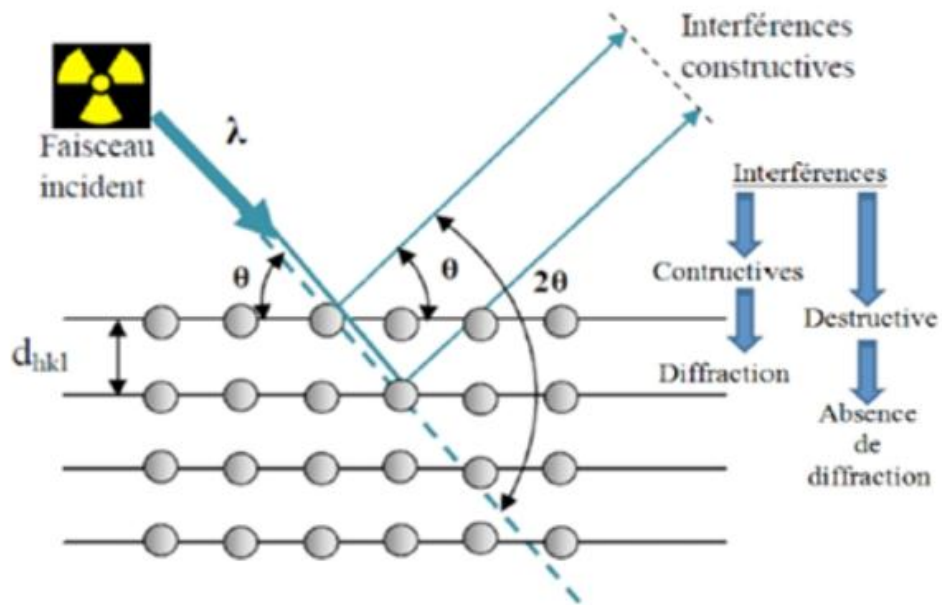


Figure IV-6 :Schéma de diffraction de Bragg.

- **Détermination de la taille des poudres:**

La taille des poudres des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [117,118]

$s$

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\beta .\cos\theta}$$

Où :

$D$  : la taille moyenne des cristallites

$\beta$  : le FWHM (la largeur à mi-hauteur)

$\theta$ : l'angle de diffraction

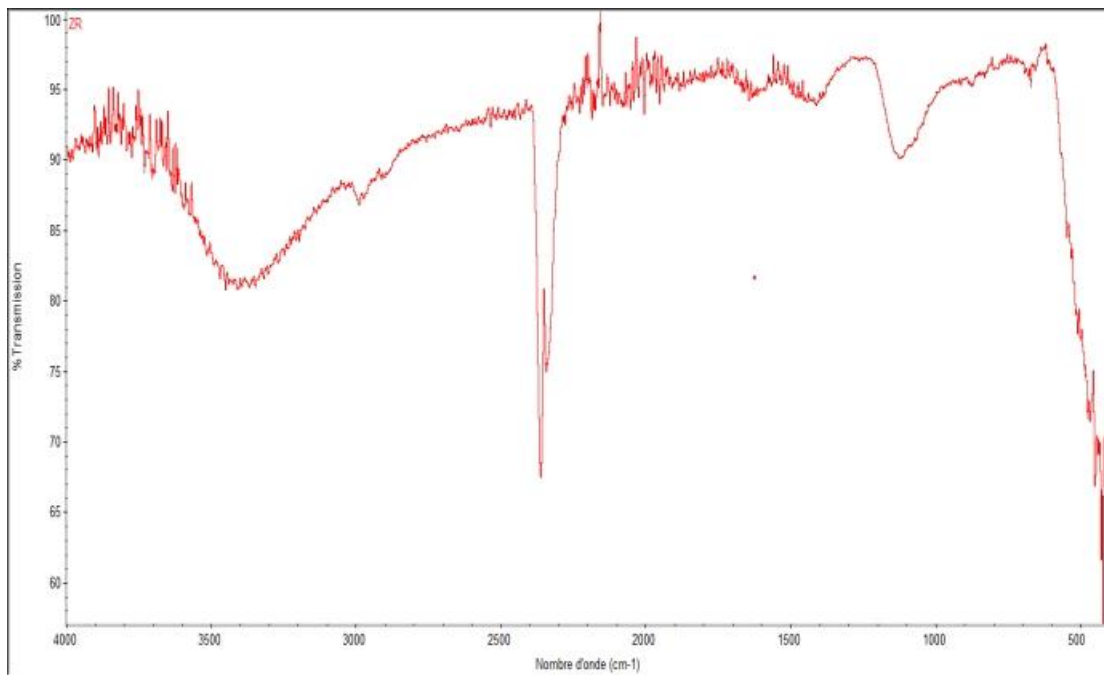
$\lambda$ : la longueur d'onde de la raie.

- Le diffractogramme RX de la boue métallique calcinée à 400 °C montre des pics intenses bien définis indiquant une bonne cristallinité.
- Les pics caractéristiques autour de 31,34, et 36 en  $2\theta$ , correspondant à la phase ZnO (structure wurtzite)
- La présence de pics supplémentaires autour de 33 et 63 suggère également la formation d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), confirmant la cristallisation des oxydes métalliques présents dans la boue après traitement thermique

### **B / Caractérisation des Oxydes par Infrarouges (IR):**

La spectroscopie infrarouge est une méthode puissante pour étudier les bandes caractéristiques et les liaisons chimiques présentes dans un solide pour confirmer la structure d'un matériau ou vérifier l'additif d'un dopant

Et suivre les modifications après traitements, notamment dans le domaine des matériaux, de la catalyse, et des Infra Rouges (IR) pour BZC à 400°C est représenté par le spectre suivant:



**Figure IV.7 : spectre infra rouge de la boue BZC400**

Interpétation:

Tableau IV-3: les interprétations de spectre IR

Zone	Interpétation
Zone 3700–3000 $\text{cm}^{-1}$	Les bandes autour de 3620–3400 $\text{cm}^{-1}$ → bandes larges souvent liées à la vibration $\nu(\text{OH})$ , indiquant la présence de groupes hydroxyles ou d'eau (eau de surface ou eau de cristallisation).
Zone ~2900 $\text{cm}^{-1}$	Peut indiquer des traces de matière organique (groupes CH), mais dans le cas de matériaux inorganiques, ça peut aussi être un bruit
Autour de 1600 $\text{cm}^{-1}$	Bandes à ~1640 $\text{cm}^{-1}$ → vibration de l'eau liée physiquement (H–O–H déformation).
Autour de 1400–1000 $\text{cm}^{-1}$	Bandes à ~1409 $\text{cm}^{-1}$ → possible présence de carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).
Nombreux pics entre 1000–1200 $\text{cm}^{-1}$	Les groupes silicates ou aluminosilicates selon la matrice.
Zone 600–400 $\text{cm}^{-1}$	Pics vers 500–450 $\text{cm}^{-1}$ → généralement associés aux liaisons métal–oxygène : Zn–O, Fe–O, etc., des oxydes métallique ou hydroxydes métalliques.

Ce spectre FTIR suggère que ta boue métallique contient :

- De l'eau (OH, H<sub>2</sub> O),
- Des oxydes/hydroxydes de métaux (probablement ZnO, Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> , FeOOH),
- Des traces possibles de carbonates, et peut-être de sulfates.

*C)Caractérisation Microscopique :*

- *Microscope optique :*

un microscope est un instrument scientifique utilisé pour observer des objets trop petits pour être vus à l'œil nu. La microscopie est la science de l'étude de petits objets et structures à l'aide d'un tel instrument.

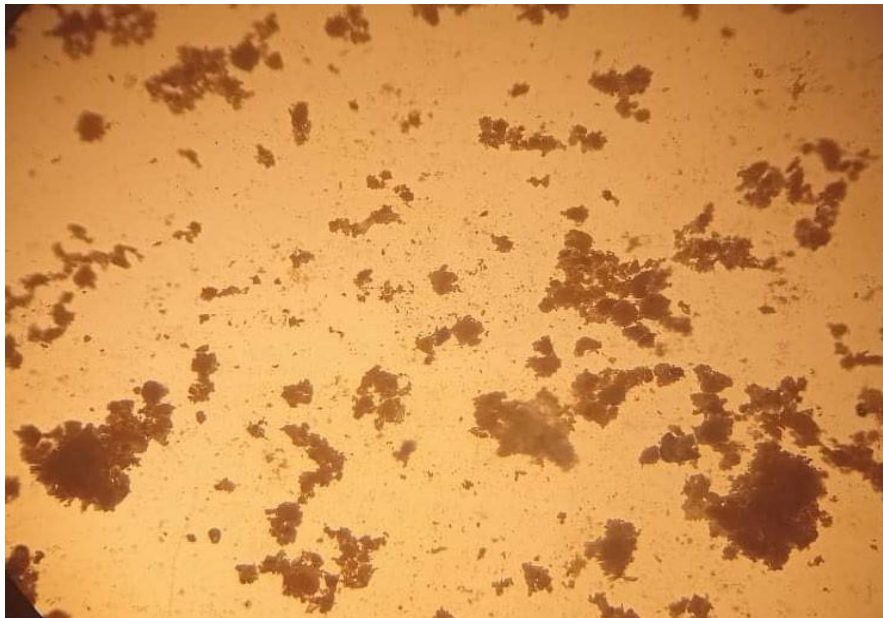


Figure IV -8 : Microscope Optique

❖ Voici les photos obtenues:



**Figure IV -9 : les Nanoparticules avec grossissement 10X**



**Figure IV -10 : les Nanoparticules avec grossissement 4X**

**Observation microscopique des nanoparticules :**

- À  $\times 10$  (Gr 10) : les nanoparticules sont regroupées en amas denses, bien visibles.
- À  $\times 4$  (Gr 4) : elles sont plus dispersées, montrant une répartition plus large sur la lame.
- Cela confirme la présence de nanoparticules avec une bonne concentration *et* une distribution homogène.

**d / Détermination du point de charge nulle (PH PZC) :**

Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants (catalyseurs) est nulle . Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Dans notre étude, Il suffit de placer 50ml de eau distillé avec Boue BZC 400 dans un flacon fermé et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH (1N) ou HCl (0.1N). Les suspensions être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe  $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$  , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le pH<sub>pzc</sub> de BZC400.

Les résultats obtenus sont représentés sur les deux figures ci-dessous :

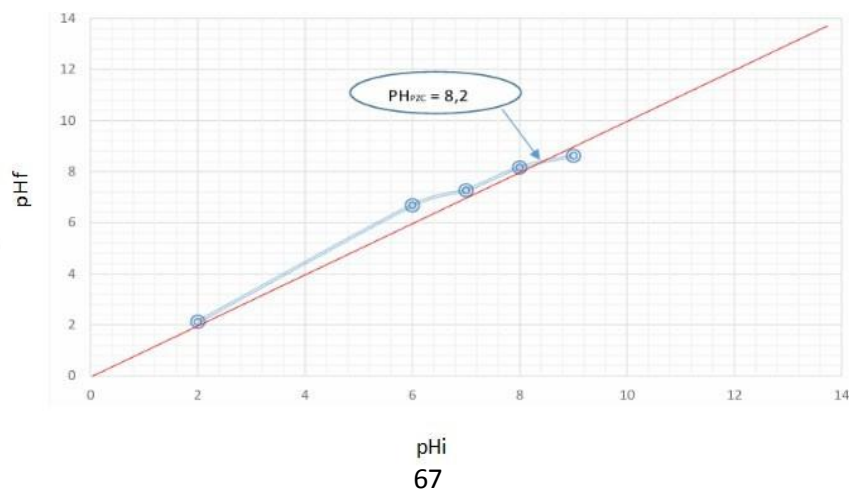


Figure IV.11: courbe de PH pzc

L'image montre une méthode expérimentale pour déterminer le pH au point de charge nulle à partir de la variation du pH initial et final pH après contact d'une BZC400 avec une solution aqueuse.

pH pzc= 8,2 (comme indiqué sur le graphe)

❖ **Cela signifie que :**

- Lorsque le pH de la solution est inférieur à 8,2, la surface de la boue est chargée positivement.
- Lorsque le pH est supérieur à 8,2, la surface devient chargée négativement. À pH = 8,2, la surface de la boue est électriquement neutre (autant de charges positives que négatives).

❖ **Application pour une boue BZC400 :**

Sachons que notre boue est riche en ZNO et l'Hématite

**1. ZnO wurtzit** : a un pH typiquement entre 8,7 – 9,5.

2. **Hématite** : a un pH généralement autour de 6,5 – 8,0.

Le pH mesuré ici (8,2) suggère une interaction équilibrée entre ces deux matériaux :

- Il est plus bas que celui du ZnO pur, ce qui reflète l'effet de l'hématite (plus acide).
- Il est plus élevé que celui de l'hématite seule, ce qui montre que le ZnO augmente l'alcalinité de surface.

#### **4. Test de Photo dégradation :**

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'environnement est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode du choix pour ce type d'application, elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des micropolluants organiques en général, et des colorants en particulier. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique ; par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable.

Dans cette partie, nous avons étudié l'activité photocatalytique du Violet de Gentiane (VG) de BZC400 sous irradiation solaire et par lampe UV 365 nm ; ainsi que l'influence de quelques paramètres comme : la concentration initiale des polluants, la quantité des catalyseurs, le pH du milieu, sur la vitesse de cette dégradation.

Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés, l'étude cinétique a permis de définir l'ordre cinétique de dégradation et d'obtenir les constantes de vitesse pour les différentes expériences réalisées.

Dans cette partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur qui se déroule à l'obscurité pendant 30 min jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans l'enceinte du réacteur.

Après 30 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant  $t = 0$  la cinétique de dégradation photocatalytique commence, les lampes sont allumées et le chronomètre est déclenché, les mêmes étapes pour la dégradation par lumière solaire.

Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est en fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé. Elle est en général de 60 minutes ou de 180 minutes, parfois plus, (le temps total de notre expérience  $t=120\text{min}$ ), si l'on cherche à atteindre la minéralisation totale ou que l'on traite des solutions concentrées.

Les échantillons, une fois prélevés, les analyses par UV Visible sont effectuées juste après le prélèvement.

#### 4.1 Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane par la boue BZC400<sup>c</sup> par UV Solaire:

L'exposition du colorant à la lumière solaire naturelle, riche en UV-A et visible, permet une dégradation plus écologique, bien que généralement plus lente et dépendante des conditions climatiques. Cette méthode est souvent couplée à des photocatalyseurs (ex. : ZnO) pour améliorer l'efficacité.

##### Pour [C=25ppm]:

La figure suivante 4.9 représente Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 25 mg/l à  $\lambda_{\text{max}} = 575\text{nm}$  par la boue BZC400 à différents temps d'irradiation par UV solaire

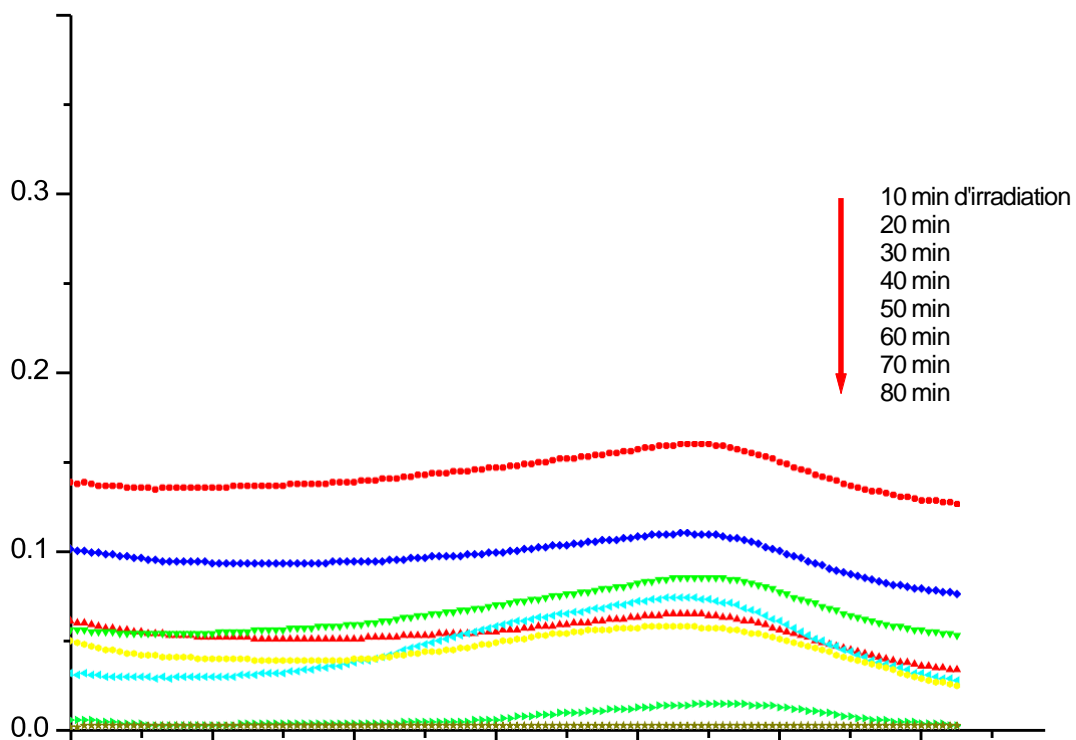
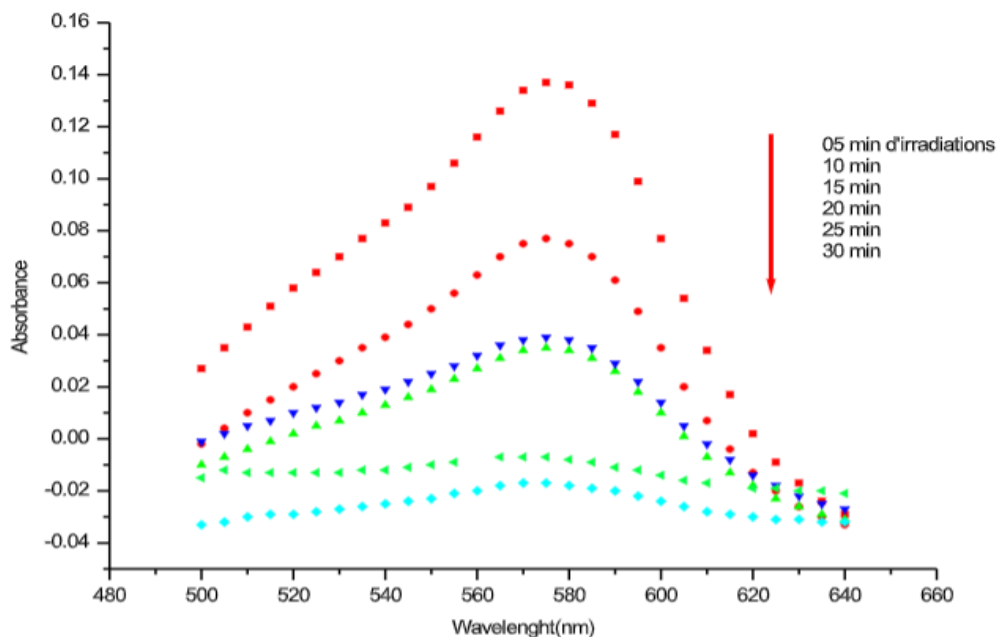


Figure IV.11 : Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 25 mg/l à  $\lambda_{\text{max}} = 575\text{nm}$  par la boue BZC400 à différents temps d'irradiation par UV solaire

La figure IV.11 présente l'évolution de l'absorbance du Violet de Gentiane (25 mg/L) à  $\lambda = 575$  nm en présence de la boue BZC400, sous irradiation solaire pendant des durées variant de 10 à 80 minutes. Il est clairement observé que l'intensité du pic d'absorbance diminue progressivement avec l'augmentation du temps d'irradiation. Cette tendance reflète une dégradation efficace du colorant au fil du temps, attribuée à l'activité photocatalytique de la boue calcinée à 400 °C. Le processus de dégradation est probablement dû à la génération d'espèces réactives de l'oxygène sous l'effet de l'irradiation solaire, capables de casser les liaisons chromophores du colorant. L'abaissement de l'absorbance indique ainsi une réduction de la concentration en colorant dans la solution, confirmant l'efficacité du système photocatalytique mis en place. Ce résultat souligne le potentiel de la boue BZC400 comme catalyseur actif pour le traitement des polluants organiques colorés à faible concentration.

#### **Pour C=40ppm:**

La figure IV.12 représente la dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 40 mg/l à  $\lambda_{\text{max}} = 575$  nm par 0.5 g de la boue BZC400 à différents temps d'irradiation par UV solaire

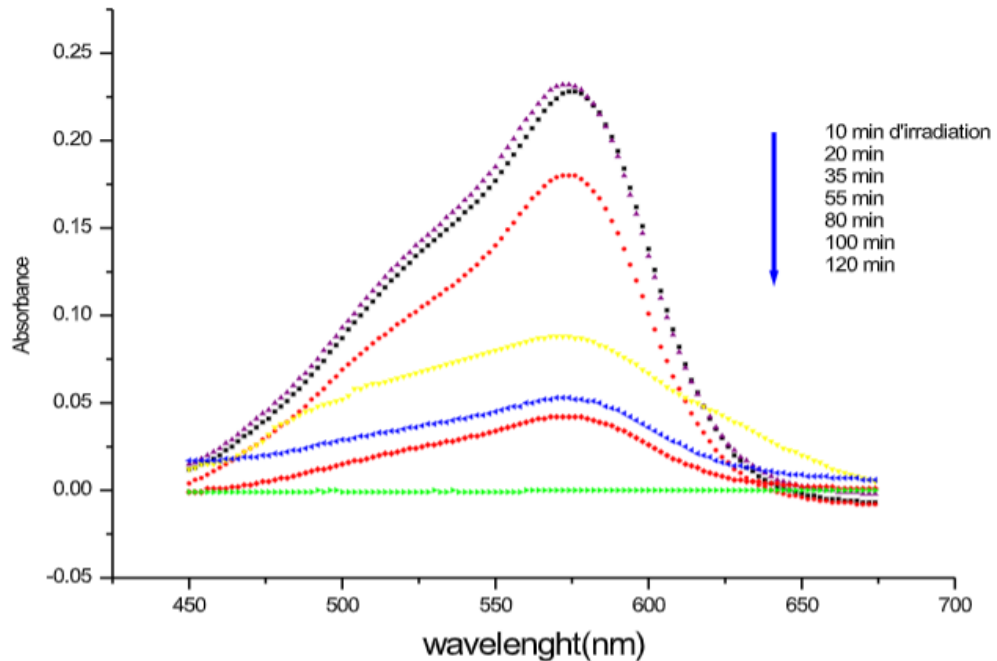


**Figure IV.12:** dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 40 mg/l à  $\lambda_{\text{max}} = 575$  nm par 0.5 g de la boue BZC

L'analyse de la figure IV.12 illustre l'évolution spectrale du Violet de Gentiane (40 mg/L) en présence de 0,5 g de boue BZC400 sous irradiation solaire à différents temps (de 5 à 30 minutes). Le pic d'absorbance observé à  $\lambda = 575$  nm, correspondant à l'absorption maximale du colorant, diminue progressivement au fil du temps. Cette diminution significative de l'absorbance témoigne de la dégradation progressive du colorant, traduisant une réduction effective de sa concentration dans le milieu réactionnel. Ce comportement met en évidence l'efficacité photocatalytique de la boue BZC400, activée par l'énergie solaire, dans la génération d'espèces réactives capables de minéraliser les molécules organiques. Ainsi, plus le temps d'irradiation augmente, plus la décoloration est marquée, confirmant le rôle actif de la boue dans le processus de dépollution. Ces résultats confirment le potentiel de la boue BZC400 comme matériau photocatalytique pour le traitement des effluents contenant des colorants organiques.

#### **4.2.Dégradation du Violet de Gentiane de la boue BZC 400c° par Lampe UV (365nm):**

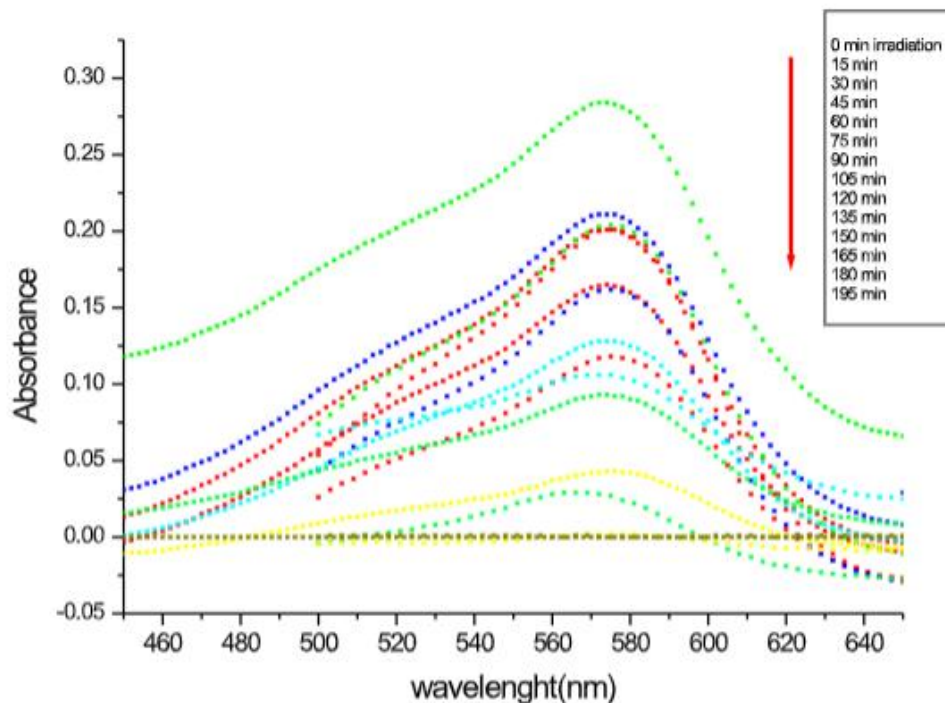
L'utilisation d'une lampe UV à basse ou moyenne pression permet de générer une irradiation contrôlée (généralement à 254 ou 365 nm). En fait cette expérience avec différentes concentrations 25mg/L et 40mg/L et la présence de BZC400c° (m=0,5g)

**Pour [C=25ppm]:**

**Figure IV.13 :** Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 25 mg/l à  $\lambda$  max = 575nm par 0.5 g de la boue BZC400 a différents temps d'irradiation par lampe UV(365 nm)

La figure IV.13 illustre la dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane (40 mg/L) à  $\lambda = 575$  nm, en présence de 0,5 g de boue BZC400, sous irradiation à l'aide d'une lampe UV émettant à 365 nm. Les différentes courbes représentent l'évolution de l'absorbance du colorant à différents temps d'irradiation, allant de 10 à 120 minutes. On observe une nette diminution du pic d'absorbance au fil du temps, notamment autour de la longueur d'onde maximale de 575 nm, indiquant une réduction progressive de la concentration du colorant. Cette décroissance traduit l'efficacité de la boue BZC400 en tant que photocatalyseur activé par lumière UV artificielle, capable de générer des espèces réactives favorisant la dégradation du colorant. Le processus semble plus lent que sous irradiation solaire, nécessitant des temps plus longs (jusqu'à 120 minutes) pour atteindre une dégradation significative. Cela met en évidence l'influence de la source lumineuse sur la cinétique du processus photocatalytique. Ces résultats confirment que la

boue BZC400 conserve une bonne activité photocatalytique sous UV contrôlé, même pour des concentrations élevées de polluant.

**Pour [C=40ppm]:**

**Figure IV -14 :** Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 40 mg/l à  $\lambda_{\text{max}} = 575\text{nm}$  par 0.5 g de la boue BZC400 à différents temps d'irradiation par lampe UV(365 nm)

La figure IV-14 illustre l'évolution spectrale de la dégradation photocatalytique du Violet de Gentiane (40 mg/L) sous irradiation UV ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ) en présence de 0,5 g de boue BZC400. Le spectre d'absorbance présente un pic caractéristique à 575 nm, correspondant à la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant. Au fil du temps, on observe une diminution progressive de l'intensité de ce pic, traduisant une baisse de la concentration en colorant dans la solution. Cette décroissance d'absorbance, qui devient notable dès les premières minutes d'irradiation, met en évidence l'efficacité du matériau photocatalytique BZC400 dans la dégradation du polluant organique. Ainsi, ces résultats confirment le potentiel de la boue riche en ZnO comme photocatalyseur pour le traitement des eaux colorées, et ce, grâce à son activité sous irradiation UV.

## 5. Cinétique de la dégradation du VG par la BZC400c°:

La détermination des cinétiques des réactions est une étape très importante pour la conception et l'optimisation des systèmes photocatalytiques. Nous avons réalisés dans ce travail l'étude des cinétiques des réactions photocatalytiques des polluants en fonction des concentrations initiales en polluants dans un intervalle de (10 à 50) mg/l à pH = 8.2

- **Loi de vitesse d'ordre 1 :**

La Loi cinétique d'ordre 1 s'écrit :

$$\ln \frac{C_0}{C} = K \cdot t$$

**Ou :**

**C<sub>0</sub>** : C'est la concentration initiale,

**C** : C'est la concentration à un instant donné, **T** : t

est le temps,

**K** : k est la constante de vitesse (pente du graphique de  $\ln(C_0 / C)$  vs t).

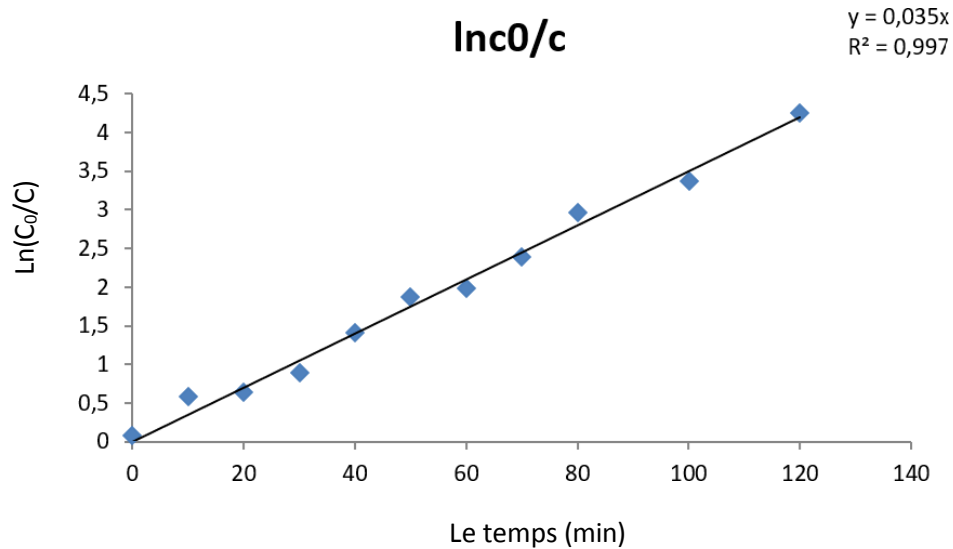
**Donc :**

La droite obtenue a pour équation : **y=kx**

**K** : k correspond à la pente de la droite.

- Détails à partir des graphiques :

**Lampe:25ppm**



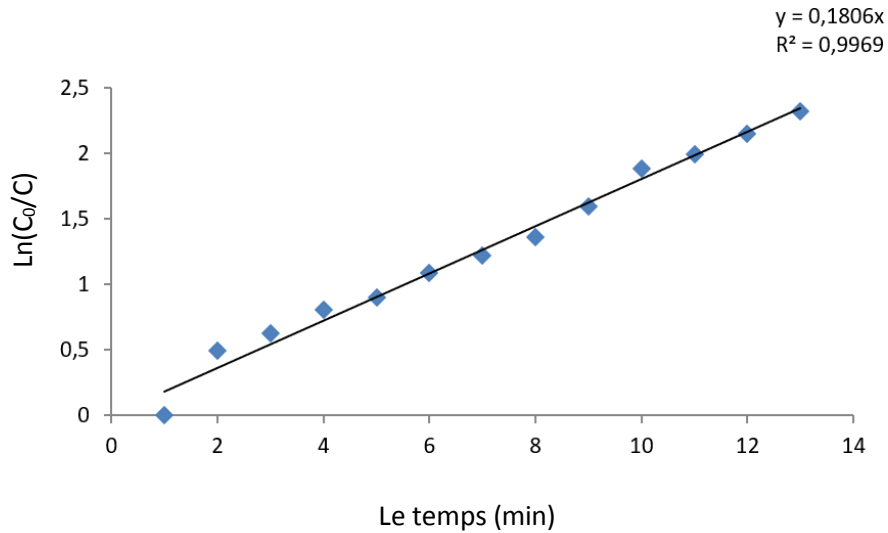
**Figure IV.15 :** Représentation de Ln (C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 25mg/l

**Graphiquement :**

- Equation :  $y = 0.035x$
- $R^2 = 0.9902$
- Donc :  $K = 0.035 \text{ min}^{-1}$

**Equation d'ordre 01 :**

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0.035 \cdot t$$

**Lampe 40ppm:**

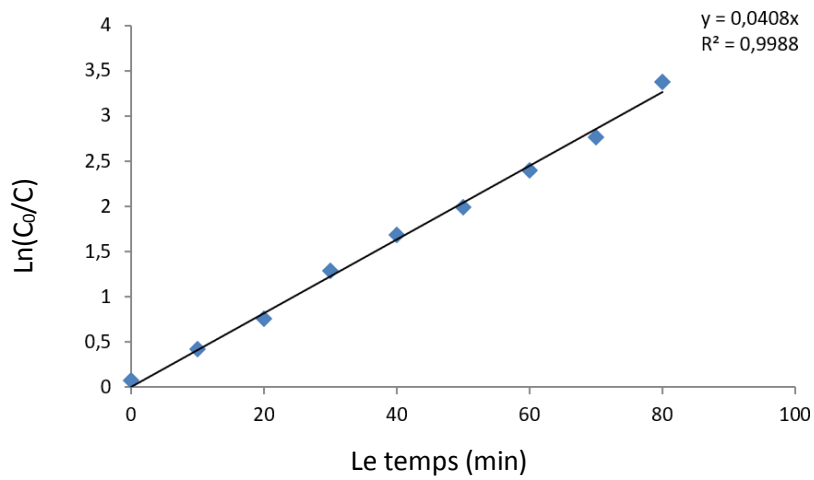
**Figure IV.16 :** Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 40mg/l

**Graphiquement :**

- Equation :  $y = 0.01806x$
- $R_2 = 0.986$
- Donc :  $K = 0.01806 \text{min}^{-1}$

**Equation d'ordre 01 :**

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0.01806 \cdot t$$

**Solaire 25ppm :**

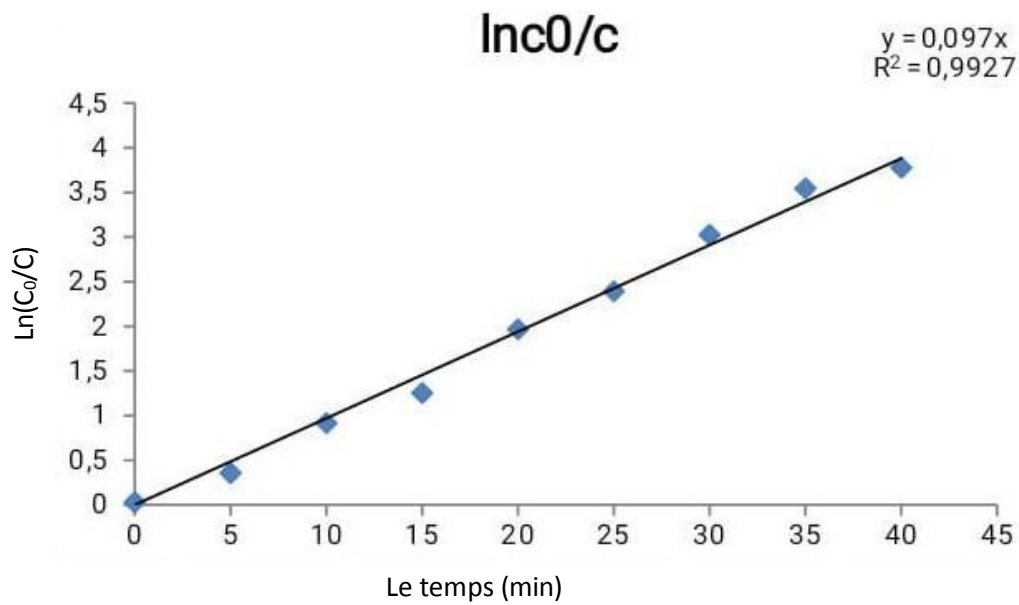
**Figure IV .17 :** Représentation de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 25mgL/l

**Graphiquement :**

- Equation :  $y=0.0408x$
- $R_2 =0.9958$
- Donc :  $K= 0.0408 \text{ min}^{-1}$

Equation d'ordre 01 :

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0.0408. t$$

Solaire 40ppm :

**Figure IV.18 :** Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 40mg /l

**Graphiquement :**

- Equation :  $0.097x$
- $R^2 = 0.9927$
- Donc :  $K = 0.097 \text{ min}^{-1}$

**Equation d'ordre 01 :**

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0.097 \cdot t$$

**6. Taux de dégradation % :**

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100$$

**Tableau IV-4 : de Taux de dégradation**

Type de dégradation	Pourcentage (%)
Solaire 25Ppm	96.30 %
Solaire 40Ppm	97.64%
Lampe 25Ppm	98.45 %
Lampe 40Ppm	83.82%



Partie Biologie

## ***Introduction***

Dans le contexte actuel de la recherche en dépollution et en valorisation des déchets industriels, l'étude des propriétés biologiques de matériaux issus de sous-produits industriels attire un intérêt croissant. Parmi ces résidus, la boue riche en oxyde de zinc (ZnO), issue notamment de l'industrie métallurgique, représente une source prometteuse de composés aux propriétés antimicrobiennes. Le ZnO est en effet bien connu pour ses effets bactéricides et fongicides, ce qui en fait un candidat potentiel pour des applications dans les domaines biomédical et environnemental.

La présente étude porte sur l'évaluation de l'activité antimicrobienne d'un extrait obtenu à partir de cette boue riche en ZnO, afin d'explorer son potentiel en tant qu'agent antibactérien. À cet effet, deux souches bactériennes de référence ont été sélectionnées : *Staphylococcus aureus*, une bactérie à Gram positif fréquemment impliquée dans les infections cutanées et nosocomiales, et *Escherichia coli*, une bactérie à Gram négatif souvent utilisée comme indicateur de contamination fécale et pathogène opportuniste.

L'objectif principal de cette étude biologique est de tester l'efficacité de l'extrait de boue sur la croissance de ces deux micro-organismes modèles, en utilisant des méthodes standardisées telles que la diffusion sur gélose (méthode des puits). Cette approche permet de mettre en évidence un éventuel effet inhibiteur, tout en comparant la sensibilité des bactéries à Gram positif et Gram négatif à ce traitement.

Ce travail s'inscrit dans une démarche multidisciplinaire de valorisation de déchets métalliques, intégrant des aspects environnementaux, chimiques et biologiques, et pourrait contribuer au développement de nouveaux matériaux fonctionnels à visée antimicrobienne.

### ***1.Étude de activité antibactérienne:***

L'activité antibactérienne de l'extrait BZC sur les bactéries a été évaluée par une méthode; diffusion sur milieu gélosé. Contre les souches bactérienne Staph et E. coli

La réactivation des cultures est effectuée par repiquage sur gélose nutritive pré- coulée dans des boîtes de Petri, puis incubé à 37 °C pendant 18 à 24 heures.



**Figure IV.19** : L'activité antibactérienne de l'extrait BZC sur les bactéries

### ***1.Préparation de l'inoculum : (Staphylococcus Arous ; Escherichia coli)***

Trois à cinq colonies similaires bien isolées sont transférées dans de l'eau physiologique stérile. La turbidité de cette suspension est ajustée à une densité optique de 0,08 à 0,1 lue à une longueur d'onde de 620 nm, correspondant à  $\approx 108$  UFC/ml.

### ***3.Méthode de diffusion sur milieu gélosé:***

La gélose de Mueller Hinton stérile est coulé dans des boites de pétri à raison de 15 ml par boite puis laissées refroidir. L'ensemencement est effectué par écouvillonnage, à partir de l'inoculum fraîchement préparé. Il consiste à tremper le coton de l'écouvillon stérile dans la suspension, puis le frotter, après l'avoir essoré à l'intérieur du tube, à trois reprises, sur la totalité de la surface gélosée, de façon à former des stries serrées, en tournant la boite à environ 60°C, après chaque application, pour obtenir une distribution égale de l'inoculum. Après ensemencement, des dépôts de extrait BZC sont déposés à la surface du milieu avec des puits.



**Figure IV.20** : L'activité antibactérienne de l'extrait BZC sur les bactéries par une méthode; diffusion sur milieu gélosé

Après 30 min de diffusion à la température du laboratoire, les boîtes de Pétri ont été incubées à 37 °C pendant 18 à 24 h. La présence ou non d'une zone d'inhibition est donc notée. La lecture s'effectue par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition, qui se traduit par un halo translucide autour de chaque puits ; la présence ou l'absence de l'halo expliquerait la sensibilité ou la résistance des germes vis-à-vis les extraits testés,

#### 4. Résultat:

L'apparition de zones d'inhibition lors de l'utilisation de l'extrait BZC est testés sur deux souches bactériennes les résultats sont exprimés selon quatre niveaux d'activité:

- $D < 8\text{mm}$ : bactérie non sensible.
- $9 < D < 14\text{ mm}$ : bactérie sensible.
- $15 < D < 19\text{ mm}$ : bactérie très sensible.
- $D > 20\text{ mm}$ : bactérie extrêmement sensible. (Bouharb et al;2014)

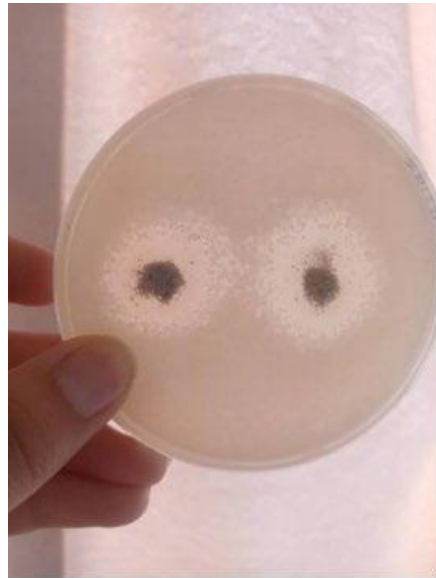


Figure IV.21 : représente la zone d'inhibition avant et après l'application de l'extrait BZC400 avec les souche bactérien



**Figure IV.22 :** représente les mesures de la zone d'inhibition de BZC400

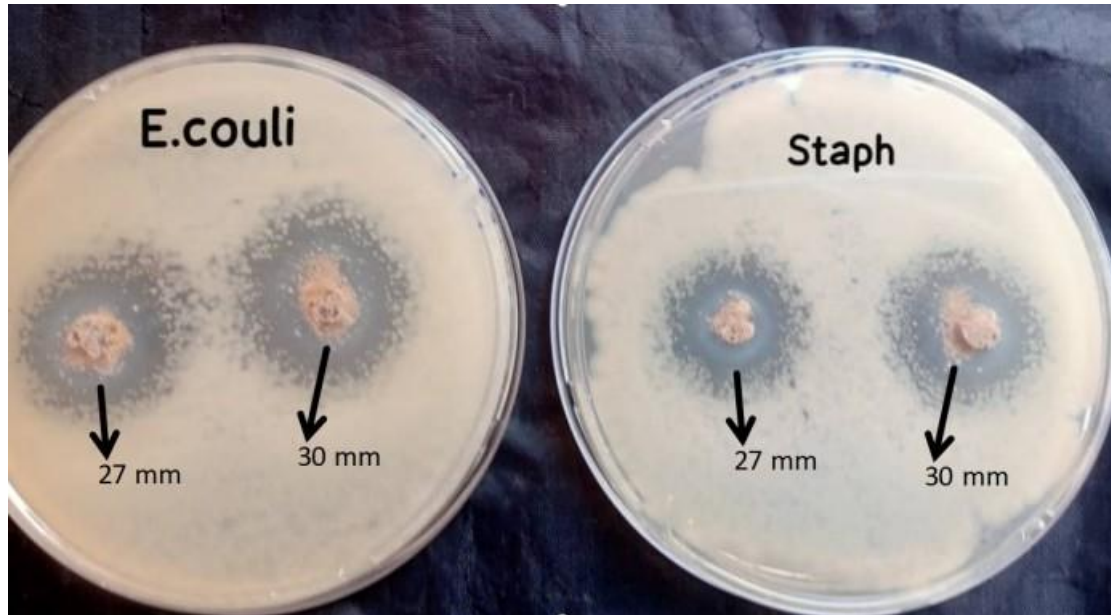


Figure IV.23 : représente les mesures de la zone d'inhibition de BZC400 avec les souche s testés

D'après les études l'extrait BZC donné une zone d'inhibition avec les souches testées Staphé et E.coli (D>20 mm).

Donc les bactéries sont extrêmement sensibles avec l'extait BZC.

### ***Conclusion:***

Dans le présent travail, nous avons évalué les effets antimicrobiens de l'extrait BZC.

Les études sur l'activité antibactérienne de cet extrait ont révélé une efficacité notable contre les souches testées. En effet, Staphylococcus aureus et Escherichia coli se sont montrées très sensibles à l'extrait BZC, avec des zones d'inhibition respectives de 27 mm et 30 mm.

Globalement, l'activité antimicrobienne du BZC est clairement établie, bien qu'elle soit diversifiée et varie en fonction des souches microbiennes étudiées et des caractéristiques spécifiques de l'extrait

## **Conclusion générale**

L'ensemble de ces chapitres met en lumière un enjeu environnemental majeur : la pollution des ressources en eau par les colorants synthétiques, notamment ceux issus de l'industrie textile. Ces colorants, aux structures chimiques diverses (azoïques, indigoïdes, anthraquinoniques, etc.) , sont difficilement biodégradables et présentent une toxicité avérée pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Face à cette problématique, la nécessité de développer des méthodes de traitement efficaces est primordiale.

Dans ce contexte, la photocatalyse hétérogène s'affirme comme une solution prometteuse. Cette technologie propre et durable repose sur l'activation de matériaux semi-conducteurs, comme l'oxyde de zinc (ZnO), par une source lumineuse pour dégrader les polluants organiques. L'intérêt de cette approche est d'autant plus pertinent qu'elle permet la valorisation de boues industrielles riches en ZnO, transformant ainsi un déchet problématique en une ressource fonctionnelle pour la dépollution.

La partie expérimentale de cette étude démontre la faisabilité et l'efficacité de cette démarche en utilisant une boue riche en ZnO (BZC400) pour la dégradation du violet de gentiane. Les étapes clés de préparation du photocatalyseur, incluant l'échantillonnage, le broyage, le tamisage, le lavage, le séchage et la calcination à 400°C, sont essentielles pour activer les propriétés photoactives du ZnO sous sa forme cristalline wurtzite. La caractérisation physico-chimique du matériau, notamment par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR), est cruciale pour confirmer sa structure et sa composition. Les résultats préliminaires, tels que l'activité antibactérienne de l'extrait BZC, mettent en évidence le potentiel multifonctionnel de ce matériau.

En somme, cette étude souligne l'urgence de traiter les pollutions par les colorants et propose une solution innovante basée sur la valorisation de déchets industriels via la photocatalyse hétérogène. Les perspectives s'orientent vers une optimisation de ce processus pour une application à grande échelle, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à une économie circulaire.

## Références

### Chapitre 01 :

[1] [Klein, A., Reuter, M. A. (2004). *Zinc and Lead Production*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH.

[2] · International Zinc Association. (2021). *Zinc Production & Environmental Footprint*. Retrieved from <https://www.zinc.org/>

[3] · Habashi, F. (1997). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. Quebec: Laval University.

[4] [1] Habashi, F. (1997). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. Québec: Presses de l'Université Laval.

[5] International Lead and Zinc Study Group (ILZSG). (2008). *Statistical Bulletin: World Zinc Production and Usage*. Retrieved from <https://www.ilzsg.org/>

[6] Office National des Statistiques (ONS), Algérie. (2006). *Statistiques industrielles sur la production du secteur minier 1998–2005*. Ministère de la Prospective et de la Statistique.

[7] Gubanova, V. S., & Nikolaev, A. A. (2010). *Zinc and Cadmium in Battery Production: Materials and Applications*. Journal of Power Sources, 195(3), 779–785. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.046>

[8] Habashi, F. (1995). *Analytical Chemistry in the Metallurgical Industry*. In *Textbook of Hydrometallurgy* (pp. 210–218). Métallurgie Extractive Québec.

[9][10] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., et al. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 98(4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

[11] Baruah, S., & Dutta, J. (2009). *Hydrothermal growth of ZnO nanostructures*. Science and Technology of Advanced Materials, 10(1), 013001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>

[12-13] Wang, Z. L. (2004). *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(25), R829–R858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>

[14] Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Daskalakis, N., Jeuken, L. J. C., Povey, M., O'Neill, A. J., & York, D. W. (2007). *Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against E. coli*. Journal of Nanoparticle Research, 9(3), 479–489. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9150-1>

[15] Wang, H., Li, J., & Lin, Y. (2001). *Zinc oxide-based thin films for microelectronic applications*. Applied Surface Science, 183(1-2), 103–109. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00446-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00446-7)

[16] Chiang, Y. M., Birnie, D. P., & Kingery, W. D. (1996). *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley

[17] Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). *Zinc oxide—from synthesis to application: A review*. Materials, 7(4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>

[18] Klingshirn, C. (2007). *ZnO: From basics towards applications*. Physica Status Solidi (B), 244(9), 3027–3073. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743072>

## **Chapitre 02 :**

[19] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, 77(3), 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)

[20] Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (3rd ed.). Wiley-VCH.

[21] Bechtold, T., & Mussak, R. (2009). *Natural Colorants for Textile Dyeing: A Review*. In *Handbook of Natural Colorants*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781444301730>

[22] Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (3rd ed.). Wiley-VCH.

[23] Hunger, K. (2007). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.

Cette référence couvre les applications industrielles classiques, notamment textiles.

[24] Siva, R. (2007). *Status of natural dyes and dye-yielding plants in India*. *Current Science*, 92(7), 916–925.

[25] Shore, J. (2002). *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties of the Principal Auxiliaries*. Vol. 1, Society of Dyers and Colourists.

[26] Leznoff, C. C., & Lever, A. B. P. (Eds.). (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications* (Vol. 1). VCH Publishers.

[27] Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (3rd ed.). Wiley-VCH.

[28] Shore, J. (2002). *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties of the Principal Auxiliaries* (Vol. 1). Society of Dyers and Colourists.

[29] Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.

[30] Shore, J. (2002). *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties of the Principal Auxiliaries*. Vol. 1, Society of Dyers and Colourists.

[31] Christie, R. M. (2007). *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry.

[32] Hunger, K. (2007). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.

[33] Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (3rd ed.). Wiley-VCH.

[34] Christie, R. M. (2007). *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry.

[35] Hunger, K. (2007). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.

[36] NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). (1996). *Health Effects of Synthetic Dye Exposure*. In *Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards*. U.S. Department of Health and Human Services.

[37] Chung, K. T., Stevens, S. E., & Cerniglia, C. E. (1992). *The reduction of azo dyes by the intestinal microflora*. *Critical Reviews in Microbiology*, 18(3), 175–190. <https://doi.org/10.3109/10408419209114557>

[38] Shore, J. (2002). *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties of the Principal Auxiliaries*. Vol. 2, Society of Dyers and Colourists.

[39] Slokar, Y. M., & Marechal, A. M. L. (1998). *Methods of decoloration of textile wastewaters*. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335–356. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00075-2)

[40] Bitton, G. (2005). *Wastewater Microbiology* (3rd ed.). Wiley-Liss.

### **Chapitre 03 :**

[41] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature*, 238, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

[42] Kisch, H. (2015). *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. Wiley-VCH.

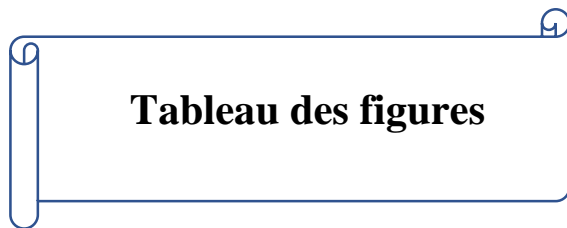
[43] Herrmann, J.-M. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

- [44] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- [45] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Engel, R. G. (2014). *Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach* (5th ed.). Cengage Learning.
- [46] Herrmann, J.-M. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- [47] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature*, 238, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [48] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- [49] Herrmann, J.-M. (2010). *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.019>
- [50] Herrmann, J.-M. (2005). *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. *Topics in Catalysis*, 34(1–4), 49–65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>



## **Annexe**

Tableau I-1: La vente de produit fini en zinc.....	16
Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et autochromes.....	24
Tableau II-2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants ...	34
Tableau II-3 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants....	38
Tableau IV-1 : les propriétés physique-chimie de Gentiane Violet... :.....	54
Tableau IV-2 : les dimensions des tamis.....	57
Tableau IV-3: les interprétations de spectre IR.....	63
Tableau IV-4 : de Taux de dégradation .....	78



## Tableau des figures

Figure I-1 : photo d'Alzinc .....	5
Figure I-2: localisation de l'entreprise de production du zinc ALZINC .....	5
Figure I-3: Evolution de la production du Zinc ALZINC de 1998 à 2005.....	6
Figure I-4 : Pastilles de zinc.....	7
Figure I-5 : Zinc lingot de 25 kg.....	7
Figure I-6: zinc jumbo de 02 tonnes .....	7
Figure I-7: cuivre cathodique : plaque de 120kg.....	7
Figure I-8 : acide sulfurique.....	7
Figure I-9: photo de service d'analyse classique du laboratoire central.....	12
Figure I-10 : Structure cristalline du ZnO.....	18
Figure II-1 : Domaines d'absorption de la lumière visible. ....	22
Figure II-2: Formule semi-développée structure de colorante De violet de gentiane .....	23
Figure II-3 : Alizarine. ....	23
Figure II-4 : Exemple de colorant Azoïque.....	25
Figure II-5 : structure de colorant indigoides .....	25
Figure II-6 : Structure d'anthraquinoniques.....	26
Figure II-7: Structure de laphtalocyanine .....	26
Figure. II-8 : structure du xanthène.....	26
Figure II-9 : Exemple de colorant nitré (Hydroxyle ou groupes aminés).....	27
Figure II-10 : structure de Colorantacide.....	27

Figure II-11: structure de Colorant basique .....	28
Figure II-12 : Exemple de Colorant de cuve.....	28
Figure II-13 : structure de Colorant direct. ....	29
Figure II-14 : Exemple de Colorant à mordants.....	29
Figure II-15 : Violet de gentiane .....	39
Figure III-1 : schéma montrant le principe de la photocatalyse.....	43
Figure III-2 : Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques .....	44
Figure IV -1 : Violet de gentian.....	53
Figure IV-2 : courbe de balayage du violet de Gentiane.....	55
Figure IV-3: courbe d'étalonnage du violet de Gentiane.....	56
Figure IV-4 : Traitement de l'échantillon de la boue (BZC400).....	58
FigureIV-5 : Diffractogrammes rayon x de la boue calcine a 400c.....	60
Figure IV-6 :Schéma de diffraction de Bragg. ....	61
Figure IV-7 : spectre infra rouge de la boue BZC400.....	62
Figure IV -8 : Microscope Optique.....	64
Figure IV -9 : les Nanoparticules avec grossissement 10X.....	65
Figure IV -10 : les Nanoparticules avec grossissement 4X.....	65
Figure IV.11: courbe de PH pzc.....	66
Figure IV.11 : Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 25 mg/l a $\lambda$ max = 575nm par la boue BZC400 a différents temps d'irradiation par UV solaire.....	69
Figure IV-12: dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 40 mg/l a $\lambda$ max = 575nm par 0.5 g de la boue BZC.....	70
Figure IV-13 : Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 40 mg/l a $\lambda$ max = 575nm par 0.5 g de la boue BZC400 a différents temps d'irradiation par lampe UV(365 nm).....	71
Figure IV -14 : Dégradation photocatalytique de Violet de Gentiane 40 mg/l a $\lambda$ max = 575nm par 0.5 g de la boue BZC400 a différents temps d'irradiation par lampe UV(365 nm).....	72
Figure IV-15 : Représentation de Ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 25mg/l.....	74

Figure IV-16 : Représentation de Ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 40mg/l .....	.75
Figure IV -17 : Représentation de Ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 25mgL/l .....	76
Figure IV-18 : Représentation de Ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation de VG par BZC400 à 40mg /l.....	77
Figure IV-19 : L'activité antibactérienne de l'extrait BZC sur les bactéries .....	80
Figure IV-20 : L'activité antibactérienne de l'extrait BZC sur les bactéries par une méthode; diffusion sur milieu gélosé .....	81
Figure IV-21 : représente la zone d'inhibition avant et après l'application de l'extrait BZC400 avec les souche bactérien.....	82
Figure IV-22 : représente les mesures de la zone d'inhibition de BZC400.....	83
Figure IV-23 : représente les mesures de la zone d'inhibition de BZC400 avec les souches testés.....	84