



E PUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

M^{elle} BENALI Besma et M^{elle} SELADJI Hadjer Nacera

Elaboration des nanoparticules pour application à la rétention des colorants

Soutenu publiquement le 09 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr GUENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mr BELKHODJA Abdelmadjid	MAB	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme BENKHALED Amal	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Dédicaces

Premièrement, je dis **Alhamdulillah** au Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force, la sagesse et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce travail. Sans Sa guidance et Ses bénédictions, ce projet n'aurait pas été possible.

À la mémoire de mes parents,

Dont l'amour insufflé dans mon cœur a contribué à façonner la personne que je suis aujourd'hui. Leur confiance en moi a été une source inestimable d'inspiration et de motivation.

Votre absence est un vide immense, mais vos souvenirs précieux me donnent la force de continuer.

Puisse cet ouvrage être un humble hommage à leur mémoire. Et je sais que vous êtes fiers de moi de là où vous êtes.

À ma tante, mes frères, ma famille et mes amis,

Je tiens également à exprimer ma gratitude à ma tante, mes frères et mes amis, qui ont toujours été présents pour moi, partageant mes joies et me réconfortant dans les moments difficiles. Leur présence chaleureuse et leur amitié indéfectible ont enrichi ma vie de manière inestimable.

Enfin,

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui m'ont encouragé, soutenu et fait confiance, que ce soit de près ou de loin.

Benali Besma

Dédicaces

Avec une profonde gratitude et un immense respect, je dédie ce modeste travail

À mes chers parents, piliers de mon existence. Votre soutien indéfectible, vos encouragements constants et votre amour inconditionnel ont été ma source de force tout au long de mon parcours. Je vous remercie du fond du cœur pour vos sacrifices, vos prières et votre foi inébranlable en moi. Qu'Allah vous comble de ses bénédictions et vous accorde une vie remplie de bonheur et de sérénité.

À ma sœur Assia et mon frère Ilyes, Mes confidents et mes piliers, je vous remercie pour votre soutien et encouragement durant ces années d'études.

À ma grand-mère Zakia, dont les douaas nourrissent mon âme et éclairent mon chemin, Que votre santé et votre bonheur soient préservés pour toujours.

À mes cousines, Zineb, Nassima, Meriem, Khadija, Vous êtes plus que des cousines, vous êtes des sœurs de cœur.

À mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines et à toute ma famille qui m'a entouré de leur amour et de leur soutien, je vous remercie du fond du cœur.

À mon binôme Besma, merci pour les moments partagés ainsi que pour ton soutien, ta patience et ta compréhension tout au long de ce projet.

À mes chères amies Amina et Meriem, je vous aime du fond du cœur. Merci pour votre soutien inconditionnel et votre amitié sincère.

À ma deuxième famille « ChemClub Tlemcen », j'ai l'honneur d'être membre de ce club, de vivre de nouvelles expériences et de partager des moments inoubliables avec vous.

SELADJI Hadjer Nacera

Remerciements

Avant tout, nous tenons à exprimer ma profonde gratitude à **ALLAH**, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé la force et le courage de persévérer face au défi et d'accomplir ce travail de recherche. Sa guidance a été essentielle tout au long de ce parcours.

Nous sommes reconnaissantes d'avoir eu l'opportunité de réaliser ce mémoire de master au sein de l'équipe **METOX** du laboratoire de recherche **TOXICOMED** à la faculté de médecine de **l'université Abu Bekr Belkaid de Tlemcen**. Nous remercions sincèrement notre encadrant, Monsieur **BELKHODJA Abdelmadjid**, pour ses précieux conseils et encouragements tout au long de notre travail.

Nous sommes également reconnaissantes envers **Mme CHOUKCHOU BRAHAM Esmâ** pour son soutien indéfectible et pour les connaissances qu'elle a généreusement partagées avec nous. Sa présence bienveillante et ses conseils avisés ont été d'une grande aide pour la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à Mr **GUENFOUD Fouad**, président de jury de ce mémoire. Nous sommes extrêmement reconnaissantes envers **Mme BENKHALED Amal** et **Mme BELFILALI Imane** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à l'ingénieur du laboratoire de recherche **TOXICOMED**, Monsieur **TALEB Zoheir**, ainsi à Monsieur **BENAISSA Zakaria**, l'ingénieur du laboratoire **GALINIQUE** au département de pharmacie de **l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen**, pour leur disponibilité et leur aide.

Nous sommes reconnaissantes envers **Mlle ABBOU Imane** pour son soutien constant, ses discussions enrichissantes et sa disponibilité tout au long de ce parcours. Sa présence a rendu cette expérience de recherche particulièrement agréable.

Nous remercions l'équipe de formation de **Chimie de l'Environnement** pour leur confiance et leur encouragement durant ces deux années de master. Leur présence bienveillante et leurs conseils avisés ont contribué à ma réussite.

Enfin, un énorme merci pour toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Leur soutien et leurs encouragements ont été d'une grande importance pour nous.

Ce mémoire est le fruit d'un travail acharné et d'une collaboration précieuse. Je suis reconnaissant envers toutes les personnes qui ont contribué à sa réussite

Abréviation

NPs : Nanoparticules

ZnO : Oxyde de Zinc

O.T : Orange de Têlon

MS : matière sèche

US : Ultra-son

AC : Agitation et chauffage

MEB : Microscopie électronique à balayage

IR : Infrarouge

DRX : Diffraction des rayons X

pHpzc: Point de charge zéro

C₀: Concentration initiale en polluant (mg/L)

C_t: Concentration résiduelle en polluant relevée à l'instant t (mg/L)

C_e: Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

m: Masse d'adsorbant introduite en solution (g)

V: Volume de la solution polluante (L)

A : Absorbance

q_m: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g)

K: Constante d'équilibre (L/mg)

q_e: Quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_t: Quantité de l'adsorbat adsorbée à l'instant t (mg/g)

K₁: Constante de vitesse d'adsorption (min⁻¹)

K₂: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg)

ΔH°: Variation d'enthalpie (kJ/mol)

ΔG°: Variation d'enthalpie libre (kJ/mol)

ΔS°: Variation d'entropie (J/mol.K)

K_C: Constante de distribution de sorption

R: Constante des gaz parfaits 8,31 J/mol.K

Liste des figures

Figure 1 :	Intégration à l'échelle nanométrique de nanoparticule et de biomolécules.....	13
Figure 2 :	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturel.....	17
Figure 3 :	Structure wurtzite et sites tétraédriques.....	18
Figure 4 :	Schéma de la synthèse des nanoparticules de ZnO.....	19
Figure 5 :	Caractéristiques morphologiques d'une orange.....	20
Figure 6 :	Structure chimique de l'Orange de Téton.....	24
Figure 7 :	Les différentes étapes possibles de l'adsorption.....	26
Figure 8 :	Poudre d'écorce d'orange.....	30
Figure 9 :	Bac à ultrasons.....	31
Figure 10 :	La formation du précipité blanc après 2 h d'agitation.....	31
Figure 11 :	La poudre blanche des nanoparticules d'Oxyde de Zinc.....	32
Figure 12 :	les spectres infrarouges (IR) des NPs de ZnO.....	32
Figure 13 :	Les diffractogrammes des deux types de NPs de ZnO.....	34
Figure 14 :	Variation de l'absorbance des NPs de ZnO en fonction de la longueur d'onde.....	35
Figure 15 :	image par microscopie électronique à balayage des deux types de NPs-ZnO.....	36
Figure 16 :	pHpzc des nanoparticules de ZnO.....	38
Figure 17 :	Taille des NPs des ZnO par Zetasizer.....	39
Figure 18 :	Variation de l'absorbance des NPs de ZnO en fonction de la longueur d'onde.....	42
Figure 19 :	La courbe d'étalonnage de l'Orange de Téton.....	43
Figure 20 :	Comparaison de l'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO.....	43
Figure 21 :	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO.....	45

Figure 22: Influence de la dose sur la capacité d'adsorption de l'O.T par NPs de ZnO	46
Figure 23 : Influence de la concentration sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO.	47
Figure 24 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO.	48
Figure 25 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO.	49
Figure 26 : la courbe du Pseudo premier ordre	51
Figure 27 : la courbe du Pseudo second ordre	51
Figure 28 : Modélisation de Langmuir pour les NPS de ZnO.	53
Figure 29: Modélisation de Freundlich pour les NPS de ZnO.	54
Figure 30 : Thermodynamique d'adsorption.	55

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les applications potentielles des nanoparticules.....	16
Tableau 2 : Composition minéraux des écorces d'orange	20
Tableau 3 : Composition chimique globale des écorces d'orange.....	21
Tableau 4 : Les caractéristiques de l'Orange de Téton.....	24
Tableau 5 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	25
Tableau 6 : Matériels utilisés dans la synthèse.....	29
Tableau 7 : Les produits utilisés dans la synthèse.....	30
Tableau 8 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de l'O.T sur NPs de ZnO.....	52
Tableau 9 : Paramètres des isothermes pour l'adsorption de l'O.T sur les NPS ZnO.....	54
Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du O.T par les NPs de ZnO.....	56

Table de matières

Chapitre I : Partie bibliographique	3
I. Nanoparticules	4
I.1. Définition des nanoparticules.....	4
I.2. Classification des nanoparticules	5
I.3 Synthèse verte des nanoparticules.....	6
I.4. Applications des nanoparticules.....	6
II. L'oxyde de zinc	8
II .1.Définition.....	8
II .2.Propriétés du ZnO.....	8
□ Propriétés structurales	8
□ Propriétés électriques	9
□ Propriétés chimiques et catalytiques	9
II .3. Applications de ZnO	9
II .4. La Synthèse verte des nanoparticules de ZnO	10
II .4.1 Les écorces d'oranges.....	10
II .4.2 Structure morphologique de l'orange	11
II .4.3 Composition chimiques globale des écorces d'oranges.....	11
II .4.4 Les avantage de l'utilisation des écorces d'oranges	13
III. Pollution	13
III.1. Introduction.....	13
III.2. Les polluants	13
III.3. Les colorants	13
III.4.Classification des colorants textiles par structure chimique.....	14
III.5.La toxicité des colorants.....	16
IV. L'adsorption.....	16
IV.1. Définition	16
IV.2. Types d'adsorption.....	16

IV.3. Mécanisme d'adsorption	17
IV.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	17
Chapitre II: Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'Oxyde de Zinc	19
II .1 Introduction	20
II .2 Matériels utilisés.....	20
II .2.2 Les produits utilisés	21
II .2.3 Préparation de l'extrait des écorces d'oranges	21
II .2.4 Synthèse verte des NPs de ZnO.....	22
II .3 Caractérisations des NPs de ZnO	23
II .3.1 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge :.....	23
II .3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X	24
II .3.4 Analyse les nanoparticules de ZnO par spectroscopie UV-visible :.....	26
II .3.6 pH point de charge zéro.....	29
II .3.7 Détermination de la taille des molécules	30
Chapitre III : Etude de l'adsorption de l'orange de Téton sur les nanoparticules d'Oxyde de Zinc.....	32
III.1 Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale	33
III.2 Choix de matériaux :	34
III.3 Adsorption de l'Orange de Téton sur les NPs de ZnO	35
1. Effet du temps de contact	36
2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	37
a. Cinétique d'adsorption	41
Le modèle pseudo premier ordre.....	41
Le modèle pseudo second ordre	41
b. Les isothermes d'adsorption :.....	43
a. Le modèle de Langmuir :	43
b. Le modèle de Freundlich.....	44
c. Thermodynamique d'adsorption :	46
Conclusion	48

Introduction

Les rejets de l'industrie textile contiennent de grandes quantités de colorants, souvent utilisés en excès pour optimiser la teinture. En conséquence, les eaux usées sont fortement concentrées en colorants, dont la faible biodégradabilité rend les traitements traditionnels difficiles à appliquer, posant ainsi un problème environnemental majeur. L'accumulation de ces colorants dans l'environnement entraîne des conséquences graves pour les écosystèmes et, indirectement, pour la santé publique.

La purification de l'eau est cruciale pour garantir la disponibilité d'une eau potable et saine, et elle implique l'utilisation de plusieurs méthodes visant à éliminer les impuretés d'origine physique, chimique et biologique. Parmi les méthodes les plus fréquentes pour l'élimination des polluants de l'eau, on trouve la filtration, la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'adsorption et la biofiltration. [1- 4]. Parmi ces méthodes, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace pour éliminer les colorants des eaux usées, grâce à ses avantages tels que sa capacité à éliminer sélectivement les contaminants, sa facilité de mise en œuvre et sa capacité à fonctionner à large échelle.

Dans ce contexte, les nanosciences et les nanotechnologies ouvrent des nouvelles perspectives. L'utilisation des nanoparticules, synthétisées par des méthodes physiques ou chimiques, joue un rôle crucial. Des efforts significatifs ont été faits pour développer des méthodes respectueuses de l'environnement, utilisant des solvants non toxiques et des conditions de réaction douces pour réduire l'impact environnemental de la synthèse [2]. Ces méthodes visent à produire des nanoparticules de zinc qui se distinguent comme des adsorbants très efficaces pour l'épuration de l'eau, grâce à leurs grandes surfaces spécifiques qui leur permettent d'adsorber les polluants organiques et inorganiques.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse de NPs de ZnO à partir d'écorces d'orange. Ces nanoparticules préparées sont appliquées pour la rétention du colorant textile l'Orange de Téton.

L'ensemble de nos travaux est décrit dans trois chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

Chapitre 1: *Partie bibliographique*

Ce chapitre rassemble une revue de la littérature sur les nanoparticules, la pollution et le phénomène d'adsorption.

Chapitre 2: *Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'Oxyde de Zinc*

Ce chapitre décrit la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc et leurs caractérisations.

Chapitre 3: *Etude de l'adsorption de l'Orange de Têlon sur les nanoparticules d'oxyde de Zinc*

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant orange de têtalon par les matériaux préparés dans le chapitre II.

Et enfin, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I : Partie bibliographique

I. Nanoparticules

I.1. Définition des nanoparticules

Les nanoparticules (NPs) sont des objets minuscules, dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres, soit environ cent fois plus petite que le diamètre d'un cheveu humain. Elles se situent donc à la frontière entre le monde macroscopique, que nous pouvons voir et toucher, et le monde moléculaire ou atomique, que nous ne pouvons pas voir à l'œil nu. D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules est essentielle pour comprendre comment la matière se comporte à l'échelle microscopique. En effet, les propriétés des NPs sont très différentes de celles des matériaux macroscopiques. Elles peuvent avoir des propriétés optiques, magnétiques ou électroniques uniques. Les NPs peuvent être fabriquées à partir de divers matériaux, tels que le carbone, l'argent, le zinc, le silicium ou le titane. Les NPs de carbone, appelées fullerènes, sont présentes dans la fumée de tabac et dans le charbon. Les NPs d'argent ont des propriétés antibactériennes et sont utilisées dans les pansements et les crèmes antiseptiques. Les NPs d'or sont utilisées dans les capteurs et les dispositifs électroniques. Les NPs sont utilisées pour développer de nouveaux médicaments et traitements pour les maladies, et ils sont également utilisés pour améliorer l'efficacité des sources d'énergie et pour purifier l'eau et l'air [6-8].

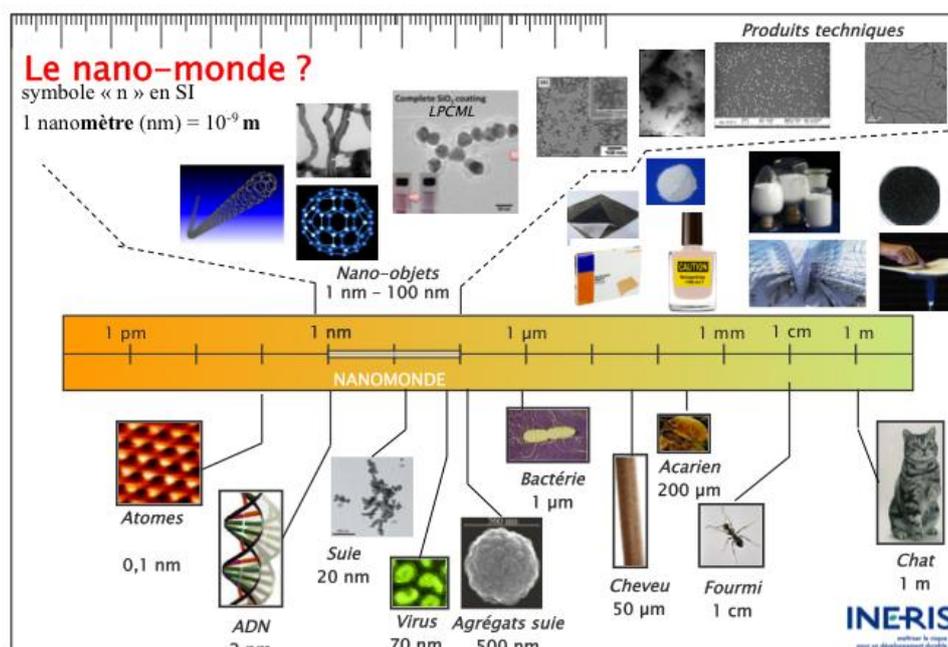


Figure 1 : Intégration à l'échelle nanométrique de nanoparticule et de biomolécules.

I.2. Classification des nanoparticules

Les NPs peuvent être classées selon quatre caractéristiques principales :

- **La dimension** : les NPs peuvent avoir des dimensions nanométriques dans une, deux ou trois dimensions.
- **La morphologie** : Les NPs peuvent avoir différentes formes, notamment sphériques, cylindriques, cubiques ou en forme de feuille.
- **La composition** : les NPs peuvent être organiques ou inorganiques.
- **L'état de dispersion** : les NPs peuvent être dispersées dans différents milieux, tels que l'air, l'eau ou des matériaux solides.

I.3. Sources des nanoparticules

➤ Nanoparticules naturelles

L'environnement naturel contient de nombreuses NPs d'origine naturelle. Ces NPs sont principalement produites par des processus de nucléation et de condensation des gaz et de vapeurs dans l'atmosphère [7-8].

➤ Les nanoparticules produites par l'homme de façon non intentionnelle

Les nanoparticules sont des minuscules particules, inférieures à un milliardième de millimètre, issues de diverses sources comme la combustion de combustibles fossiles (diesel, charbon, gaz naturel), la fumée de tabac, les fumées domestiques (bois, charbon, gaz naturel) et les fumées industrielles. Ces particules comprennent du carbone, du soufre et d'autres éléments.

➤ Les nanoparticules produites par l'homme de façon intentionnelle

Elles sont produites dans les usines ou les laboratoires de recherche pour une variété d'applications, notamment:

- Les matériaux avancés, tels que les métaux, les semi-conducteurs et les oxydes métalliques.
- Les produits de consommation, tels que les cosmétiques, les textiles et les produits alimentaires.

- Les soins de santé, tels que les médicaments, les diagnostics et les dispositifs médicaux.

I.3 Synthèse verte des nanoparticules

La biosynthèse de nanoparticules est une méthode prometteuse pour produire des nanoparticules de manière plus économique et respectueuse de l'environnement. Les chercheurs utilisent des extraits de plantes et des microorganismes pour synthétiser des nanoparticules dans des solutions aqueuses. Cette méthode réduit l'utilisation de produits chimiques toxiques et la production de déchets. Le processus de synthèse verte des nanoparticules se déroule en deux étapes principales :

a) L'extraction des composés organiques : Les composés organiques sont extraits des substances naturelles par des méthodes physiques, telles que l'extraction par solvant ou l'extraction par ultrasons.

b) La synthèse des nanoparticules : Les composés organiques extraits sont ensuite utilisés pour synthétiser les nanoparticules. Le type de nanoparticules produites dépend du type de composés organiques utilisés.

I.4. Applications des nanoparticules

Les NPs présentent des propriétés uniques et améliorées par rapport aux matériaux macrométriques, ce qui les rend très intéressants pour une variété de domaines.

Voici un tableau résumant les applications potentielles des NPs :

Tableau 1 : Les applications potentielles des nanoparticules [9].

Secteurs d'activité	Exemples d'application actuelle et potentielle
Automobile, aéronautique et aérospatial	peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclable.
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs (colorants, anti-agglomérants, émulsifiants).
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale.
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible.
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue.
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques.

II. l'oxyde de zinc

II .1.Définition

L'Oxyde de Zinc (ZnO), également connu sous le nom de Zincite, est un composé inorganique de formule chimique ZnO. Il se cristallise en une structure hexagonale dense de type wurtzite. C'est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe. Le ZnO est une poudre blanche insoluble dans l'eau. Il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et produits tels que le caoutchouc, les plastiques, la céramique, le verre, le ciment, les lubrifiants et les peintures. Il présente également un grand potentiel en tant que matériau biomédical, notamment en tant que capteur, thérapie photo dynamique et agent de libération de médicaments. En particulier, le ZnO possède une grande surface spécifique théorique, ce qui le rend intéressant pour l'adsorption de polluants [10].

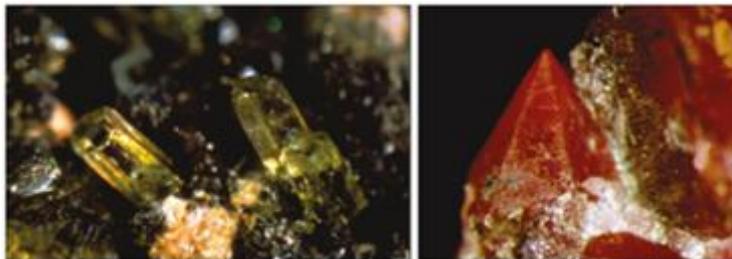


Figure 2: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle.

II .2. Propriétés du ZnO

Les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) sont variées, mais les plus significatives sont :

- **Propriétés structurales**

L'oxyde de zinc est un composé binaire inorganique qui existe sous deux formes cristallines. La forme cubique, appelée structure blende. C'est une forme instable et apparaît uniquement sous des pressions élevées. La forme hexagonale, appelée structure wurtzite, est la forme la plus stable, et se forme à des pressions et températures normales.

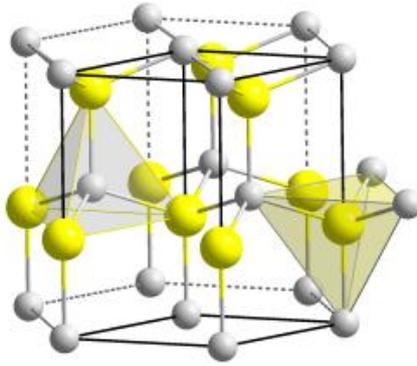


Figure 3 : Structure wurtzite et sites tétraédriques.

- **Propriétés électriques**

Les atomes de zinc et d'oxygène forment un semi-conducteur. La largeur de la bande interdite du ZnO, qui correspond à la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, est de 3,37 eV à température ambiante.

- **Propriétés chimiques et catalytiques**

L'efficacité de ZnO est déterminée par la qualité de sa structure cristalline et de ses propriétés semi-conductrices. Il est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut catalyser des réactions photochimiques, comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate et la réduction du bleu de méthylène [11].

II .3. Applications de ZnO

L'oxyde de Zinc est un matériau nanoparticulaire à des propriétés uniques qui lui confèrent un large éventail d'applications potentielles.

En agriculture, les NPs de ZnO peuvent être utilisées pour améliorer la croissance et la résistance des plantes aux maladies. Elles se dissolvent dans le sol et libèrent des ions Zn^{2+} qui sont essentiels pour la croissance des plantes [12]. D'autre part, dans le traitement des eaux usées, les NPs de ZnO peuvent être considérées comme un agent antibactérien efficace contre les pathogènes d'origine hydrique, et ils peuvent être utilisés pour désinfecter l'eau et réduire la formation de sous-produits de désinfection. Les NPs de ZnO peuvent être utilisées dans la médecine pour la délivrance de médicaments, de gènes et de vaccins. Elles peuvent également être utilisées pour traiter les maladies des poissons [13].

En plus de ces applications, les NPs de ZnO peuvent également être utilisées pour fabriquer des céramiques, des produits alimentaires, du béton, des écrans solaires et des dispositifs électroniques [13].

II .4. La Synthèse verte des nanoparticules de ZnO

La synthèse verte des nanoparticules ZnO est une alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles, car elle est plus simple, rentable et respectueuse de l'environnement une méthode consiste à utiliser des extraits de plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes. En 2019, Djamel BARANI et son équipe ont montré que l'extrait de (Phoenix Dactylifera L.) pouvait être utilisé pour synthétiser des NPs de ZnO à partir d'Acétate de Zinc. L'extrait a été mis à réagir avec l'Acétate de Zinc à 80°C pendant 30 minutes, ce qui a entraîné un changement de couleur de la solution. Les NPs ont ensuite été isolées par centrifugation, lavage et séchage [14].

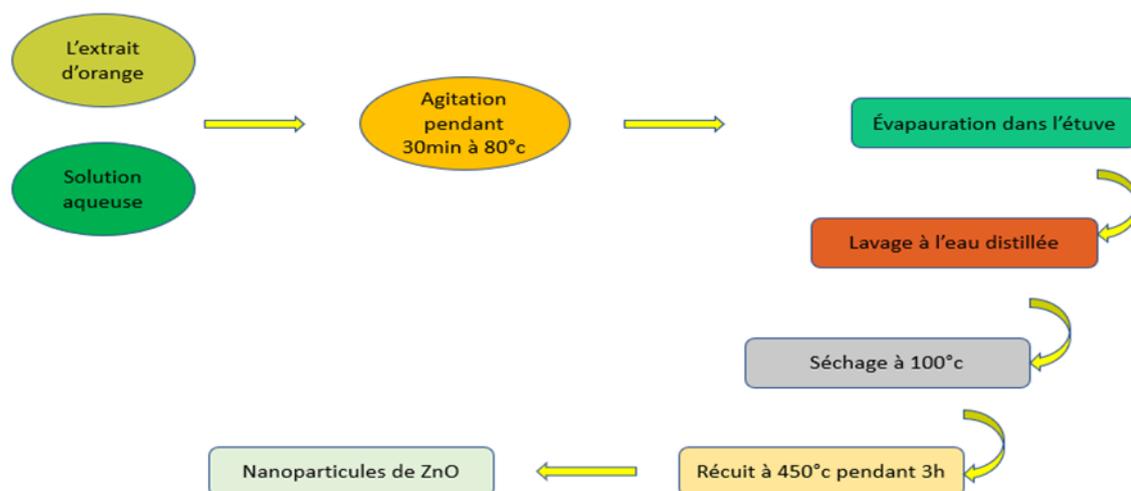


Figure 4 : Schéma de la synthèse des nanoparticules de ZnO.

II .4. 1 Les écorces d'oranges

Dominant les agrumes avec une part mondiale de 75%, l'Algérie, en tant que producteur significatif, génère des quantités importantes de peaux d'orange. C'est cette biomasse abondante qui a motivé son exploration comme adsorbant pour l'élimination de polluants dans le cadre de

cette étude. Les écorces d'orange contiennent en effet plus de 170 composés photochimiques, qui contribuent à leurs nombreux bienfaits pour la santé.

II .4.2 Structure morphologique de l'orange

Tous les fruits des citrus cultivés présentent la même structure anatomique. D'un point de vue botanique les agrumes sont des fruits charnus de type baie avec un péricarpe structuré en trois parties bien différenciées qui sont: l'épicarpe, le mésocarpe, l'endocarpe [15].

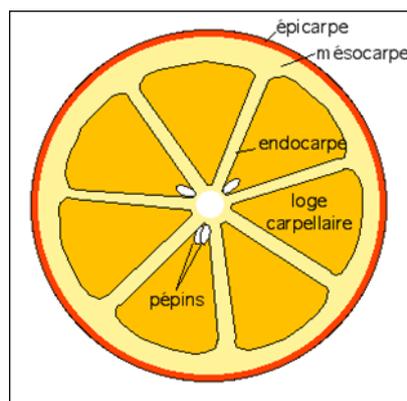


Figure 5 : Caractéristiques morphologiques d'une orange.

II .4.3 Composition chimiques globale des écorces d'oranges

Tableau 2 : Composition en minéraux des écorces d'oranges [16].

Minéraux	Orange (g /100gMS)
Potassium (K)	220,40
Calcium (Ca)	120,4
Zinc (Zn)	1,86
Cuivre (Cu)	10,86

Les écorces d'oranges, riches en minéraux majeurs tels que le Calcium (Ca), le Magnésium (Mg) et le Potassium (K), et en minéraux mineurs comme le Sodium (Na), le Zinc (Zn), le Fer (Fe) et le Cuivre (Cu), constituent une source naturelle et abondante de précurseurs pour la synthèse verte des NPs de ZnO. La composition minérale des écorces d'oranges varie selon la variété d'agrumes considérée, ce qui confère à ces matériaux des propriétés uniques et les rend adaptés à la synthèse de NPs de ZnO aux caractéristiques spécifiques. Donc Les écorces d'orange peuvent être utilisées comme agents réducteurs et stabilisants naturels dans la

Partie bibliographique

synthèse verte de NPs de ZnO. Cette approche écologique ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques nocifs et produit des NPs de ZnO respectueux de l'environnement.

La composition globale est représentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Composition chimique globale des écorces d'oranges [16].

Composition chimique	Concentration g/100gMS
Eau	60-75%
Lipides	1,66
Protéines	1,79
Glucides	15,01
Minéraux	3,45g/100gMS
Fibres	41,64g/100gMS
Caroténoïdes	0,04g/100gMS
Phénols totaux	19,62g/100gMS
Vitamines C	1,15g/100gMS
Huiles essentielles	0,6g/100gMS

II .4.4 Les avantage de l'utilisation des écorces d'oranges

Les écorces d'oranges, se distinguent par plusieurs avantages majeurs :

- **Abondance et faible coût:** Les écorces d'oranges sont un matériau abondant et peu coûteux, ce qui rend la synthèse des NPs de ZnO à partir de cette source accessible et économique.
- **Réutilisables:** Ils permettent une régénération et une réutilisation après recyclage des polluants, réduisant ainsi les déchets et les coûts.
- **Sans boues:** Ils ne génèrent pas de boues secondaires, ce qui simplifie le traitement et minimise l'impact environnemental.

III. pollution

III.1. Introduction

La pollution de l'eau est l'introduction de substances ou de rayonnements dans l'eau qui altèrent ses propriétés physiques, chimiques, biologiques ou bactériologiques, et ont un effet néfaste sur la santé humaine, la vie aquatique ou l'environnement [17].

III.2. Les polluants

Les polluants sont des substances ou des phénomènes qui altèrent l'environnement. Ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

- ✓ Les polluants naturels sont causés par des processus naturels, tels que les éruptions volcaniques, les incendies de forêt ou les tempêtes. Ils peuvent être présents en quantité importante, mais ils ne sont généralement pas dangereux pour l'environnement.
- ✓ Les polluants anthropiques sont causés par les activités humaines, telles que l'industrie, l'agriculture et les transports. Ils peuvent être présents en quantité moindre, mais ils peuvent être très dangereux pour l'environnement.

III.3. Les colorants

Un colorant se définit comme une substance possédant deux propriétés spécifiques: **la couleur** et **la capacité** à se fixer sur un support, telle qu'une fibre textile. Cette fixation résulte de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre, formant une liaison sélective.

Les colorants textiles sont des substances constituées des molécules particulières appelées chromophores. Ce sont des groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition. Ces chromophores possèdent une propriété unique : ils absorbent de manière sélective certaines longueurs d'onde de la lumière visible (de 380 à 750 nm).

III.4. Classification des colorants textiles par structure chimique

La classification des colorants textiles selon leur structure chimique, bien que plus complexe que la classification par origine, offre une meilleure compréhension des propriétés des différents colorants. Parmi les classes les plus courantes, on retrouve :

- **Colorants anthraquinoniques** : ils sont connus pour leur excellente solidité des couleurs et sont souvent utilisés pour la teinture de textiles de haute qualité.
- **Colorants azoïques** : constituant le type de colorant textile le plus répandu, ils présentent une large gamme de couleurs et une bonne solidité des couleurs.
- **Colorants acides ou anioniques** : chargés négativement, ils sont attirés par les fibres chargées positivement, comme le coton et le nylon, offrant une bonne tenue des couleurs.
- **Colorants basiques ou cationiques** : chargés positivement, ils s'attachent aux fibres chargées négativement, comme le coton et le lin, pour des couleurs vives et durables.

Il existe plusieurs colorants textiles présentant une toxicité avérée contaminent notre environnement. Parmi ces agents polluants, on peut citer **Disperse yellow 3**, **L'Orange de Têlon**, **Congo Rouge**.

Partie bibliographique

- L'Orange de Télon

L'Orange de Télon (O.T) est un colorant azoïque, et synthétique a des propriétés remarquables, se distingue par sa teinte vive et trouve des applications dans divers domaines, du textile à l'agroalimentaire.

Nom chimique	Sel Monosodique Hydroxy-6(Phenylazo)-5Naphthalène Sulfonique
Nom commercial	Orange de Télon
Type de colorant	Acide
Forme	Solide
Aspect	Poudre orange vif à rougeâtre
Solubilité	Soluble dans l'eau
Propriétés spectrales	Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) : 480 nm

Tableau 4 : Les caractéristiques de l'Orange de Télon.

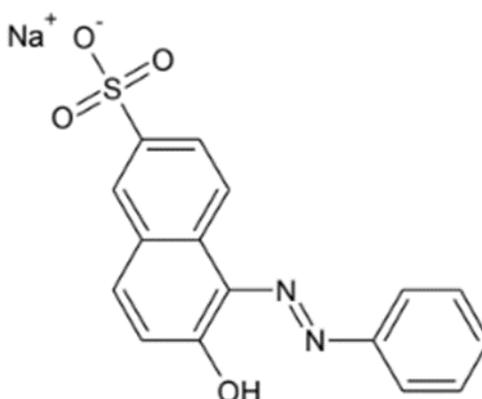


Figure 6 : Structure chimique de l'Orange de Télon.

III.5. Toxicité des colorants

La persistance des colorants dans l'environnement, due à leur résistance à la dégradation, constitue une source de préoccupation majeure. Ces composés peuvent présenter des effets toxiques létaux, génotoxiques, multigéniques et cancérigènes pour divers organismes aquatiques, animaux, végétaux et même pour l'homme. L'exposition prolongée aux colorants peut causer des allergies cutanées et pulmonaires, des cancers cutanés et de la vessie. De plus, certains colorants peuvent provoquer des réactions allergiques, de l'asthme et des dermites. Ces effets néfastes soulignent l'importance de limiter l'utilisation des colorants les plus toxiques et de développer des alternatives plus respectueuses de l'environnement et de la santé humaine [18].

IV. L'adsorption

IV.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide. Ce processus est largement utilisé dans des domaines tels que la pétrochimie, l'agroalimentaire et le traitement des effluents.

IV.2. Types d'adsorption

L'adsorption se divise en deux types : la physisorption et la chimisorption [19]. La différence entre ces deux types est présentée dans un tableau :

Tableau 5 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Adsorption physique	Adsorption chimique
.L'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant se fait rapidement.	.L'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant nécessite un temps long.
.L'adsorption est une interaction faible, avec une chaleur d'adsorption d'environ 40 kJ/mol.	.La chaleur d'adsorption peut être élevée, comparable à celle d'une réaction chimique .Elle peut atteindre 200 kJ/mol
.Réversible.	.Irréversible.

IV.3. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est un phénomène complexe qui implique trois étapes :

- **Diffusion externe** : Le transfert de matière des molécules d'adsorbat de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide de l'adsorbant.
- **Diffusion interne** : Le transport des molécules d'adsorbat à travers la structure poreuse de l'adsorbant.
- **Diffusion de surface** : La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant en raison de forces électrostatiques et de forces de **van der Waals** entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant.

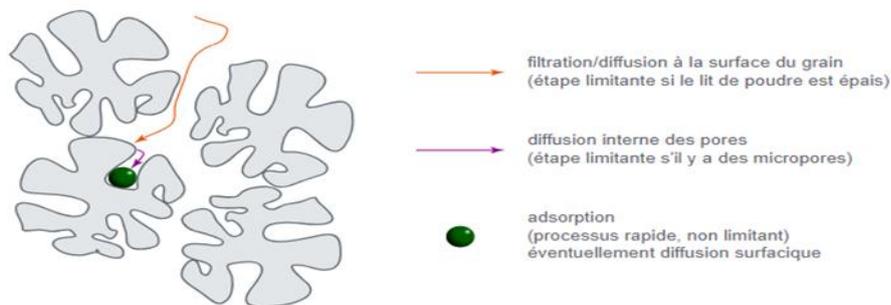


Figure 7: Les différentes étapes possibles de l'adsorption.

IV.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les facteurs principaux qui déterminent l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat sont les suivants :

- **Polarité** : les solutés polaires sont plus susceptibles d'être adsorbés par des adsorbants polaires. Pour une adsorption efficace, l'adsorbant et l'adsorbat doivent avoir une polarité similaire.
- **Structure de l'adsorbant** : la taille et la porosité des particules d'un adsorbant influencent sa capacité à fixer un substrat. Plus les particules sont petites et plus le support est poreux, plus la surface d'adsorption est importante.
- **Porosité** : la porosité d'un matériau adsorbant détermine sa capacité à adsorber des macromolécules.

Partie bibliographique

- **Surface spécifique** : la quantité adsorbée dépend de la surface accessible de l'adsorbant, qui est souvent plus petite que la surface spécifique du matériau.
- **Solubilité** : la solubilité et l'adsorption sont inversement proportionnelles. Une faible solubilité favorise l'adsorption, tandis qu'une forte solubilité la diminue.
- **Température** : l'adsorption physique est exothermique et nécessite des températures basses, tandis que l'absorption chimique est endothermique et nécessite des températures élevées. Dans la pratique, l'intervalle 5-20°C est généralement suffisant pour l'adsorption physique.
- **pH**: le pH peut affecter l'adsorption, surtout pour les acides. À pH bas, l'adsorption est généralement meilleure.

*Chapitre II: Synthèse et
caractérisations des nanoparticules
d'Oxyde de Zinc*

II .1 Introduction

Ce chapitre présente les méthodologies d'analyse et les protocoles expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de notre étude sur l'adsorption de l'O.T en solution aqueuse à l'aide de nanoparticules d'oxyde de zinc comme adsorbant. Ce chapitre décrit:

- ✓ La synthèse verte des nanoparticules d'Oxyde de Zinc.
- ✓ Les caractérisations des NPs de ZnO par différentes techniques, à savoir : IR, DRX, UV- visible et MEB.

II .2 Matériels utilisés

Tableau 6 : Matériels utilisés dans la synthèse

Désignation	Marque
Le bain à ultrasons	ULTRASONIC CLEANER BRANSON 200
Agitateur	WISE STIR
Etuve de séchage	la SARL LABTECH
Centrifugeuse	Sigma 3-18K
Spectromètre infrarouge	Spectrum Two FT-IR Spectrometer
Diffractomètre des rayons X sur poudre	Rigaku Miniflex 600
Microscope électronique à balayage	HITACHI TM-1000
Spectroscopie ultraviolet-visible	Optizen 2120UV
pH mètre	OHAUS STARTER 300

II .2.2 Les produits utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé les écorces d'orange ainsi que d'autres produits présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7: Les produits utilisés dans la synthèse.

Produit	Provenance	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
ZnC₄ H₆ O₄	BIOCHEM Chemopharma	≥97%	219,5	1,74
C₃ H₆ O	SIGMA- ALDRICH	≥99%	58,08	0,79
NaOH	Fluka	≥97%	39,997	2,13

II .2.3 Préparation de l'extrait des écorces d'oranges

Les écorces d'oranges ont été soigneusement lavées plusieurs reprises pour éliminer toute trace d'impuretés et de poussières. Ensuite, elles ont été séchées à l'ombre à température ambiante pendant une période de 6 à 7 jours. Ce séchage a permis d'obtenir un produit sec et friable, optimal pour le broyage.



Figure 8 : Poudre d'écorce d'orange.

La poudre fine obtenue par broyage a été utilisée pour préparer l'extrait. 5 grammes de poudre d'écorces d'orange ont été ajoutés à 150 mL d'eau distillée dans un bécher en verre. Afin d'homogénéiser le mélange, deux techniques distinctes ont été employées :

- **Agitateur magnétique** : qui favorise une dispersion homogène de la poudre d'écorces d'orange dans la solution.
- **Le bac à ultrasons (ou bains à ultrasons)** : qui favorise une dispersion homogène de la poudre d'écorces d'orange dans la solution.



Figure 9: Bac à ultrasons.

II .2.4 Synthèse verte des NPs de ZnO

Les deux extraits, préparés par agitation et par ultrasons, ont été mis en contact séparément avec une solution d'acétate de zinc déshydraté. ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pendant une heure . Le rapport volumique entre l'extrait d'écorces d'oranges et la solution d'acétate de zinc a été fixé est 1/5. Après une heure d'agitation, le pH des deux solutions a été ajusté à 10 à l'aide d'une solution de NaOH 1M. Les solutions ont ensuite été maintenues sous agitation pendant deux heures jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune très claire. La solution a ensuite été lavée à l'acétone et à l'eau à plusieurs reprises, puis filtrée sur centrifugeuse à 4000 tr / min pendant 15 minutes, pour récupérer le précipité blanc. Ce précipité a ensuite été séché à l'étuve pendant une nuit à 80°C. Une fois sec, le précipité a été broyé pour obtenir une poudre blanche de nanoparticules d'oxyde de zinc.



Figure 10: Formation du précipité blanc après 2 h d'agitation.



Figure 11: Poudre blanche des nanoparticules d'Oxyde de Zinc.

II .3 Caractérisations des NPs de ZnO

II .3.1 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge :

En analysant les modes de vibration des liaisons Zn-O, cette technique permet d'identifier les groupements fonctionnels présents à la surface des nanoparticules. La figure montre deux spectres infrarouges (IR) des NPs de ZnO préparées par deux méthodes différentes :

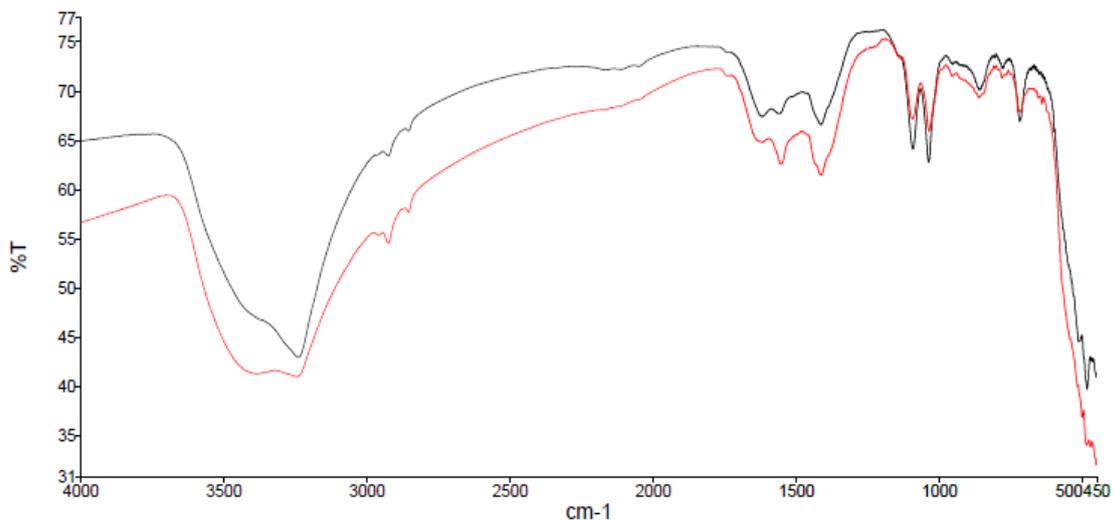


Figure 12: Spectres infrarouges (IR) des NPs de ZnO.

— : NPs-ZnO synthétisées avec un extrait préparé par agitation et chauffage.

— : NPs-ZnO synthétisées avec un extrait préparé par ultrasons.

Les deux spectres infrarouges (IR) des NPs de ZnO synthétisés présentent des pics caractéristiques communs, confirmant la présence de ce composé.

- **La bande à $429,20 \text{ cm}^{-1}$** : Ce petit pic correspond à la vibration de liaison Zn-O, confirmant la présence de ZnO dans les nanoparticules.

Chapitre II

- **La bande à 650 cm^{-1}** : Ce pic intense indique la formation de la phase Zn(OH)_2 à la surface des nanoparticules, suggérant une interaction avec les réactifs de synthèse .
- **La bande légère autour de 2350 cm^{-1}** : Ces pics légers correspondent au mode de vibration du CO_2 adsorbé provenant de l'air ambiant lors de la préparation des échantillons.
- **La bande à 1510 cm^{-1}** : Correspond à la vibration de flexion des liaisons C=O des groupes carboxyles ($-\text{COOH}$) présents à la surface des nanoparticules.
- **La bande à $1413,93\text{ cm}^{-1}$** : L'analyse par spectroscopie IR suggère la présence d'une liaison C=C dans un cycle aromatique, ce qui pourrait provenir de contaminants organiques ou de ligands organiques greffés à la surface des nanoparticules.
- **La bande à $3421,13\text{ cm}^{-1}$** : dans la région spectrale ($3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) indique une forte concentration de groupes hydroxyles (HO^-) à la surface des NPs de ZnO , suggérant une surface hydroxylée importante.

L'intensité accrue du spectre rouge s'explique par une surface spécifique plus importante, favorisées par la synthèse par ultrasons et une taille de particule plus petite, qui ont tendance à diffuser plus de lumière, ce qui se traduit par une intensité plus élevée dans le spectre d'absorption.

L'observation des mêmes bandes dans les travaux de Tahseen Ali Ibrahim renforce la validité de l'analyse et confirme la formation des NPs de ZnO [20].

II .3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

La cristallinité des NPs de ZnO a été confirmée par analyse DRX, réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). Avec les paramètres expérimentaux :

- **Temps d'acquisition** : 60 secondes.
- **Temps de mise en forme** : 4 secondes.
- **Tension d'accélération (kV)** : 15 kV.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 13.

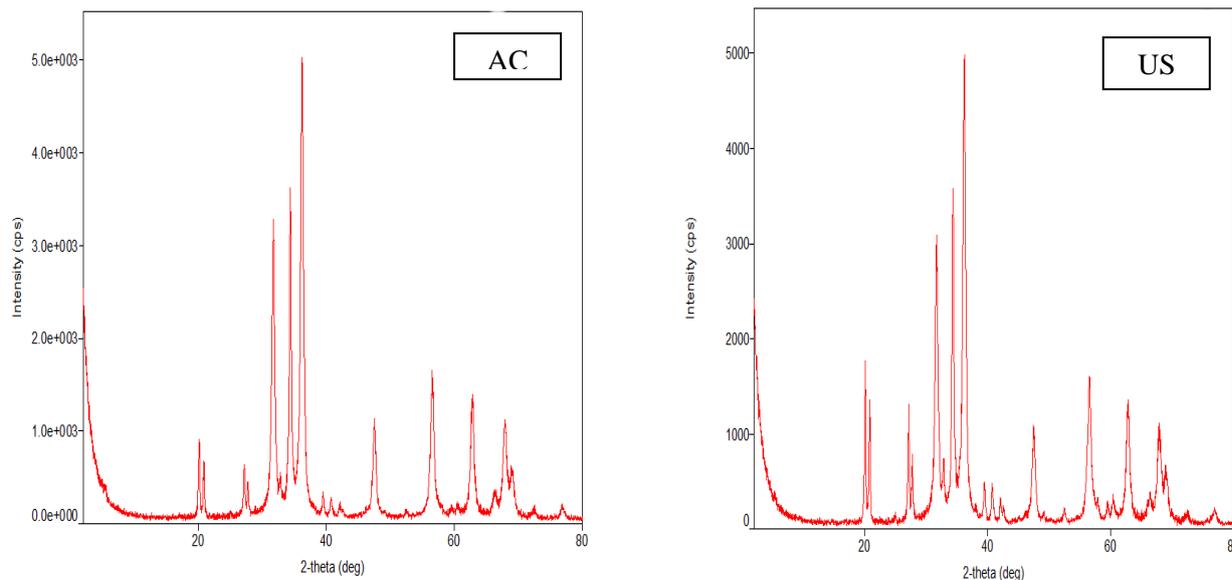


Figure 13: Les diffractogrammes des deux types de NPs de ZnO

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation des NPs de ZnO issues de deux procédés de synthèse distincts à partir d'extrait d'orange préparé par agitation/chauffage et l'autre ultrason, en mettant en évidence des pics caractéristiques de la structure cristalline du ZnO. Ces pics, situés aux mêmes angles 2θ , indiquent une phase cristalline hexagonale commune pour les deux échantillons.

Les pics de diffraction observés à 36,1, 31,7, 34,3, 47,4, 56,5, 62,7, 66,2 et 68,9 degrés de 2θ , correspondent aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (112) de la structure hexagonale du ZnO. La présence des pics additionnels dans le DRX peut signaler la présence d'impuretés ou de phases secondaires.

Les résultats de l'analyse par DRX révèlent que les NPs de ZnO synthétisées dans cette étude possèdent une structure cristalline hexagonale, identique à celle décrite par Tahseen et son équipe. Cette similitude confirme la réussite de la synthèse des NPs de ZnO dans les deux échantillons analysés [20].

II .3.4 Analyse les nanoparticules de ZnO par spectroscopie UV-visible :

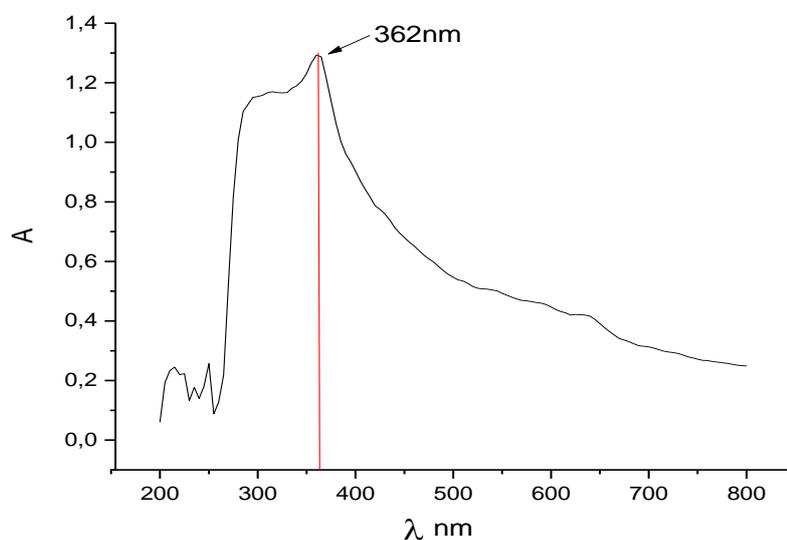


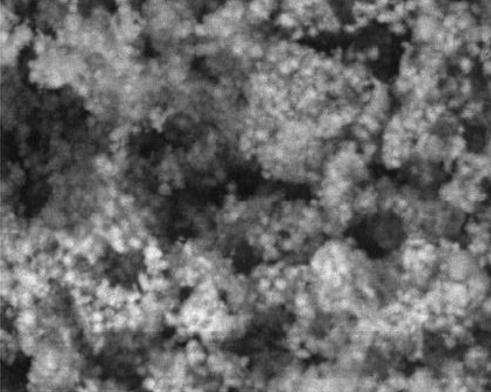
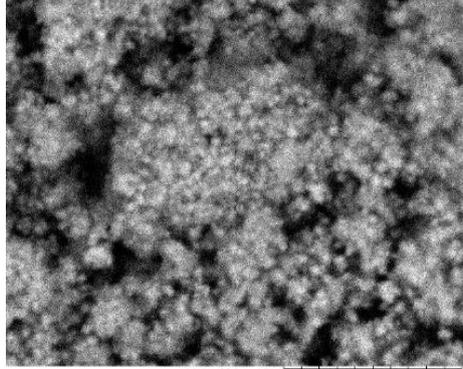
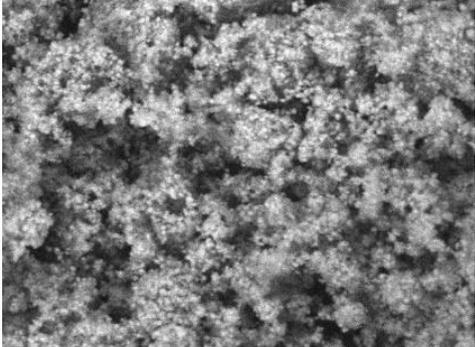
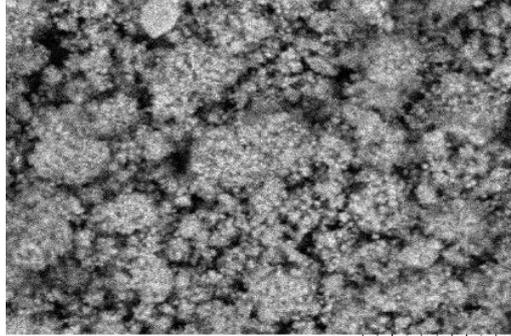
Figure 14: Variation de l'absorbance des NPs de ZnO en fonction de la longueur d'onde.

Afin de confirmer la formation des NPs de ZnO, une analyse par spectroscopie UV-Vis a été réalisée. La mesure UV-Vis a été effectuée après dispersion des NPs de ZnO dans de l'éthanol. Un pic d'absorption caractéristique a été observé à 362 nm, attribué au gap de bande intrinsèque de l'absorption Zn-O.

Des résultats concordants concernant la bande d'absorption caractéristique des NPs de ZnO ont été obtenus dans des travaux menés par SHAMHARI et al [21], où la plage de la bande d'absorption variait de 355 à 380 nm. Ces résultats confirment la présence de NPs de ZnO dans notre étude, compte tenu de la similarité des bandes d'absorption observées.

II .3.5 La caractérisation par microscopie électronique à balayage

Pour déterminer la morphologie des NPs avec une précision nanométrique, une analyse par microscope électronique à balayage a été effectuée pour les deux types de nanoparticules, ce qui a donné les images suivantes :

NPs de ZnO AC	NPs de ZnO US	
 <p>2024/03/27 13:27 D3.7 x4.0k 20 um TM1000-FS_Univ-TLEMCEN</p>	 <p>2024/03/27 13:20 D9.4 x4.0k 20 um TM1000-FS_Univ-TLEMCEN</p>	<p>X4.0 k</p> <p>20 um</p>
 <p>2024/03/27 13:27 D3.7 x2.0k 30 um TM1000-FS_Univ-TLEMCEN</p>	 <p>2024/03/27 13:19 D9.4 x2.0k 30 um TM1000-FS_Univ-TLEMCEN</p>	<p>X2.0 k</p> <p>30 um</p>

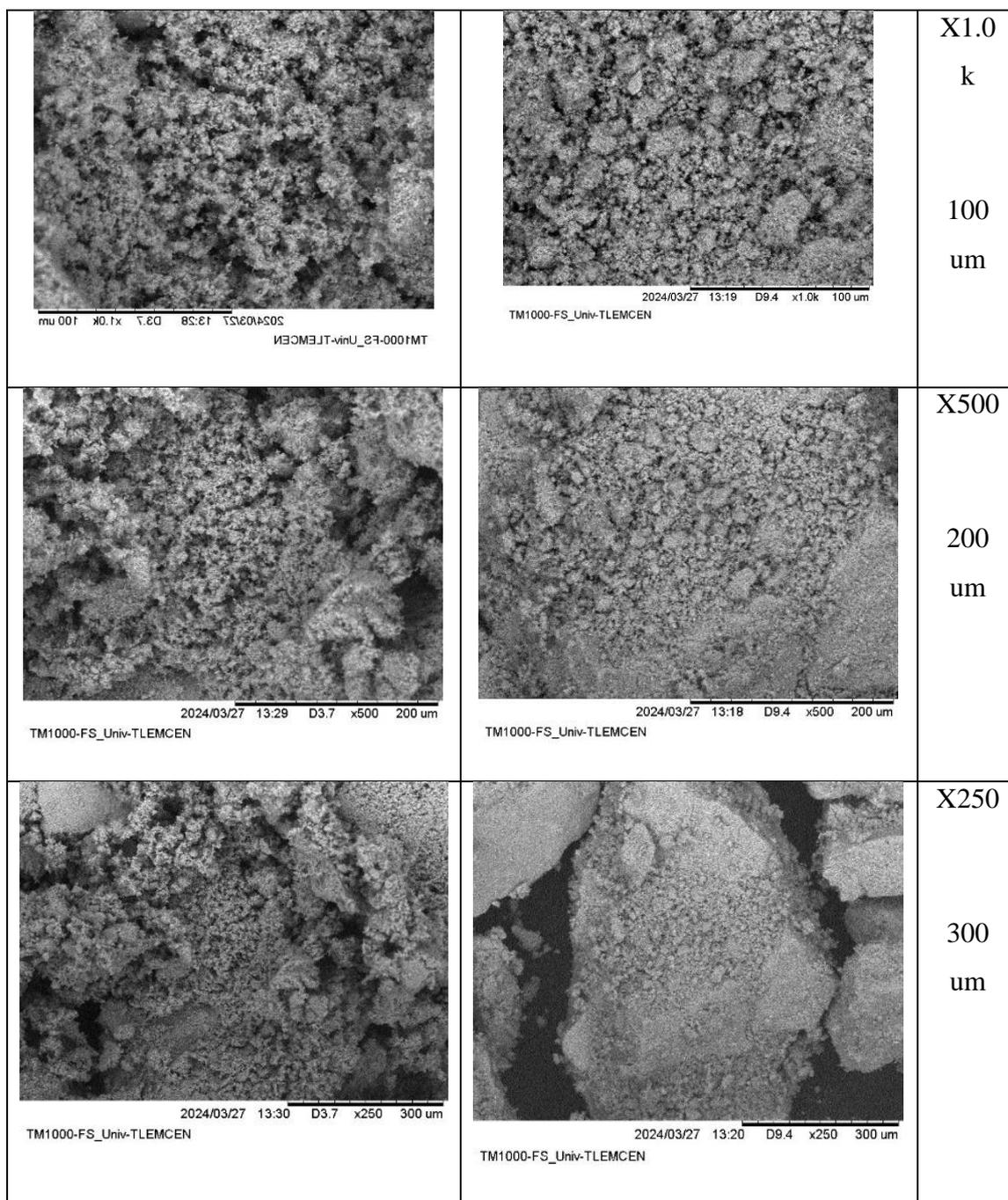


Figure 15: Images par microscopie électronique à balayage des deux types de NPs-ZnO.

La figure 15 décrit les images par microscopie électronique à balayage pour NPs de ZnO US et NPs de ZnO AC. L'observation des NPs de ZnO différents niveaux de grossissement révèle une similarité évidente de leur structure. La taille moyenne des cristallites est estimée à environ 50 nm avec une distribution relativement étroite. Les particules sont dispersées et ne présentent pas d'agrégation significative, et la surface des cristallites est lisse et exempte de défauts visibles.

Ces images, conformes aux observations d'Ahmed [22], confirment la formation des NPs de ZnO.

II .3.6 pH point de charge zéro

Le pH du point zéro de charge (PZC) est un paramètre critique en adsorption, influençant l'interaction entre l'adsorbant et les espèces adsorbables via des forces électrostatiques. Connaître le PZC permet d'optimiser les processus d'adsorption, comme la purification de l'eau en contrôlant sélectivement l'adsorption des espèces cibles [23].

On note que lorsque le pH de la solution est supérieur à cette valeur, la surface des NPS est chargée négativement, ce qui favorise les interactions avec les espèces positives. Contrairement, la surface est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc} . Dans ce cas, les interactions sont favorisées avec les espèces chargées négativement.

La valeur du pH_{zpc} pour les NPS de ZnO est égale à 7,8.

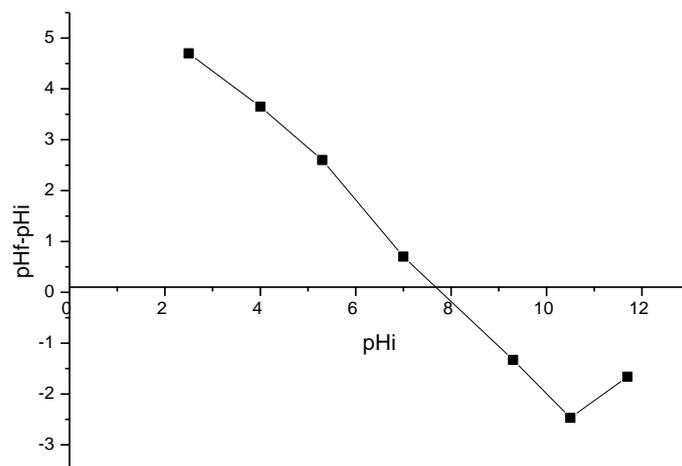


Figure 16: pH_{pzc} des nanoparticules de ZnO.

II .3.7 Détermination de la taille des molécules

Le Zetasizer est utilisé pour la caractérisation des nanoparticules. Il s'agit d'une méthode bien établie pour mesurer la taille et la distribution de taille des molécules et des particules [24].

L'histogramme de la distribution de la taille des particules montre un pic unique et étroit, indiquant une distribution de taille des particules monodisperse. La taille moyenne des particules est d'environ 400 nm confirmant la préparation des NPs de ZnO. De plus, le potentiel zêta des NPs de ZnO est de +440,0 mV. Cette valeur positive élevée indique que les nanoparticules ont une surface chargée positivement. Cela signifie que les particules se repoussent les unes les autres via des forces électrostatiques, ce qui contribue à la stabilité de la suspension.

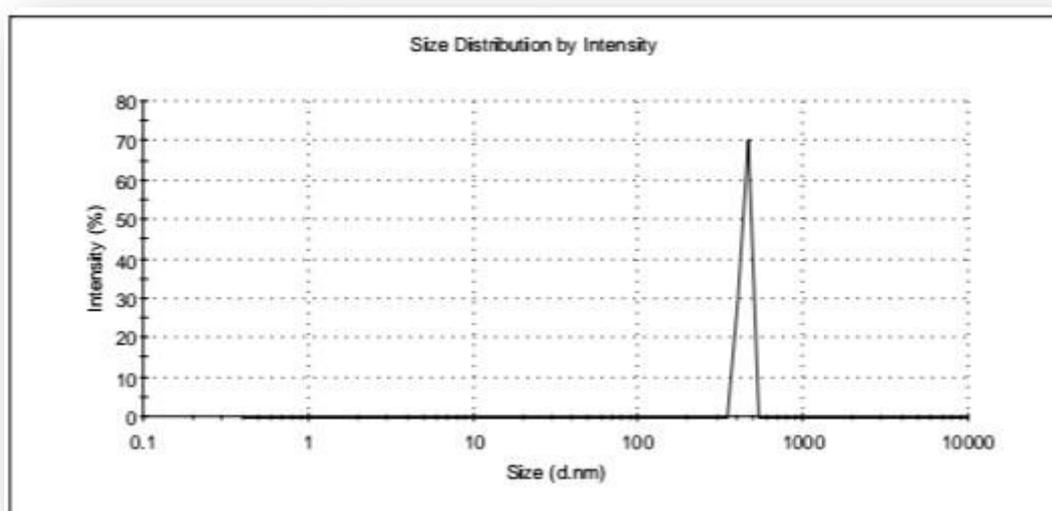


Figure 17: Taille des NPs des ZnO par Zetasizer.

Les techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ont révélé des propriétés structurales et morphologiques similaires pour les NPS ZnO synthétisées par les deux méthodes.

Dans les deux cas, les NPS ZnO présentent une structure cristalline hexagonale, une morphologie quasi-sphérique et une taille moyenne comprise entre 20 et 300 nm.

Ces similitudes indiquent que les deux méthodes de préparation d'extraits d'écorce d'orange fournissent des environnements chimiques similaires pour la croissance des NPS ZnO.

L'extraction par macération et par ultrasons sont deux méthodes couramment utilisées pour extraire des composés des substances. La macération implique de faire tremper un matériau dans de l'eau pendant une période prolongée, permettant aux composés solubles de se dissoudre lentement dans le solvant. C'est une méthode traditionnelle qui nécessite souvent beaucoup de temps, mais elle est simple et peu coûteuse. En revanche, l'extraction par ultrasons utilise des ondes sonores de haute fréquence pour agiter vigoureusement le mélange de solvant et de matériau, ce qui accélère le processus d'extraction en brisant les parois cellulaires et en favorisant la diffusion des composés [25,26].

En effet, l'objectif de cette étude est de comparer l'impact des deux méthodes sur le pouvoir adsorbant des NPs de ZnO synthétisées à partir des extraits d'écorce d'orange obtenus par macération à chaud et par ultrasons.

***Chapitre III : Etude de l'adsorption
de l'orange de Têlon sur les
nanoparticules d'Oxyde de Zinc***

III.1 Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale

Une solution mère de l'Orange Têlon à une concentration de 200 mg/L a été préparée. Cette étape cruciale implique la dissolution 50 mg de la poudre de l'O.T dans 250 mL d'eau distillée. Les solutions de colorant O.T employées dans les expériences ultérieures ont été préparées par dilution en série à partir d'une solution mère concentrée.

L'étude de l'adsorption est réalisée en mettant en contact 10 mL d'une solution de colorant à 50 ppm avec 10 mg du matériau adsorbant dans un bécher. Le mélange est agité à 200 tours par minute pendant des durées variables puis centrifugé à 4000 tours par minute pendant 10 minutes. La quantité de colorant adsorbée est déterminée par analyse spectrophotométrique UV-Visible des filtrats obtenus, en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible.

Un balayage sur le domaine visible (400-800 nm) est effectué pour la solution d'O.T. Les données obtenues lors du balayage sont utilisées pour tracer une courbe d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ), représentée par $A = f(\lambda)$, Et La longueur d'onde maximale (λ_{\max}) d'un colorant correspond à la longueur d'onde à laquelle son absorbance atteint sa valeur maximale.

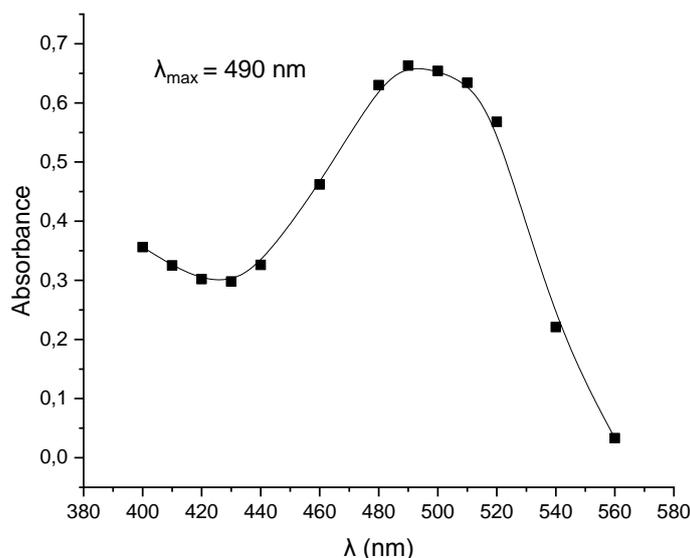


Figure 18 : Variation de l'absorbance des NPs de ZnO en fonction de la longueur d'onde.

La loi de Beer-Lambert a été vérifiée pour l'O.T en utilisant des courbes d'étalonnage. Cette démarche avait pour but de déterminer le domaine de travail de concentration pour chaque colorant.

L'équation de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.C$

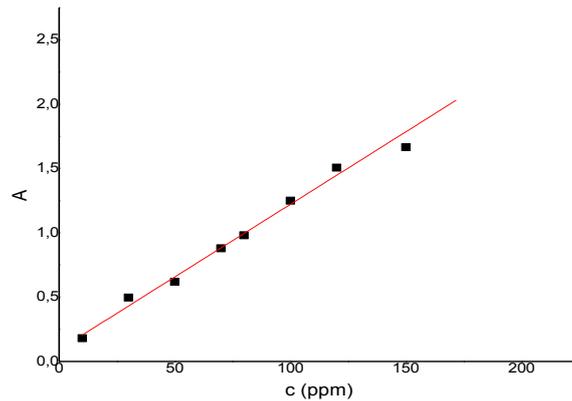


Figure 19 : La courbe d'étalonnage de l'Orange de Téton

III.2 Choix de matériaux :

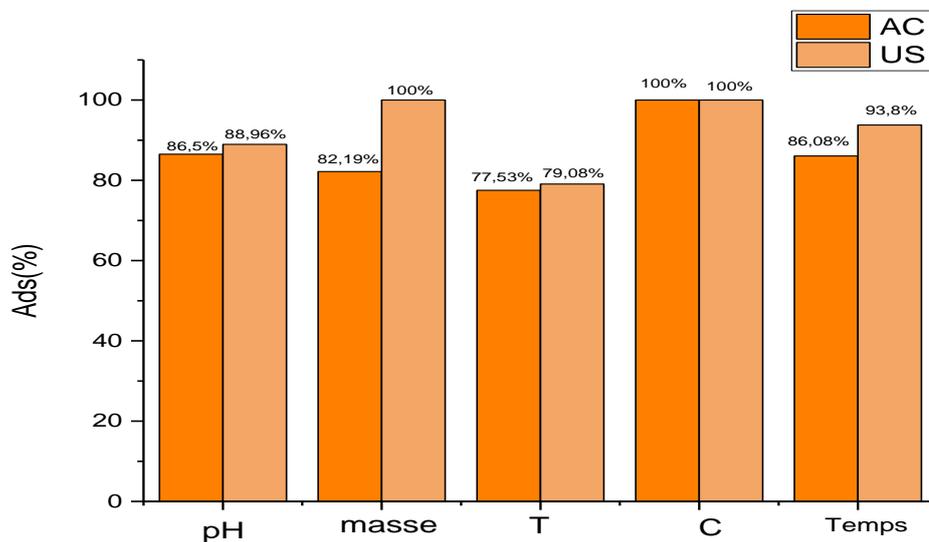


Figure 20: Comparaison de l'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO

L'analyse de l'histogramme suggère que les nanoparticules (NPs) de ZnO, synthétisées à la fois par la méthode A/C et par US, présentent des comportements d'adsorption de colorant

similaires face à divers paramètres. Cela indique que le mode de synthèse, qu'il s'agisse de la macération acoustique/chimique ou de l'utilisation d'ultrasons, n'a pas d'incidence significative sur la capacité d'adsorption des NPs de ZnO. En d'autres termes, quelle que soit la méthode de fabrication utilisée, les NPs de ZnO montrent une performance similaire en termes d'adsorption de colorant. Cette observation est importante car elle suggère que les caractéristiques clés des NPs de ZnO qui influencent leur capacité d'adsorption restent constantes, indépendamment du procédé de synthèse utilisé. Ainsi, les résultats de cette étude offrent des informations précieuses pour la conception et l'optimisation de méthodes de fabrication de NPs de ZnO destinées à des applications d'adsorption de colorant.

III.3 Adsorption de l'Orange de Têlon sur les NPs de ZnO

L'impact de divers facteurs sur l'adsorption de colorants par des NPs de ZnO a été étudié à température de 20°C et à pH constant. Une comparaison approfondie a été menée pour évaluer la capacité d'adsorption des deux types de NPs de ZnO en fonction de paramètres clés tels que le temps de contact, le pH de la solution, la concentration du colorant, la masse de l'adsorbant et la température.

Cette étude vise à identifier les facteurs dominants influençant l'efficacité d'adsorption et à optimiser les conditions expérimentales pour une élimination maximale des colorants.

III.4 Analyse des facteurs affectant l'adsorption

La quantité de colorant adsorbé et le pourcentage d'adsorption est déterminée par les deux relations suivantes :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (\text{III.1})$$

Avec :

q_t : Quantité du métal fixé par unité de masse de l'adsorbant à un temps t (mg/g)

C_0 : Concentration initiale (mg /L)

C_t : Concentrations à un temps t (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

$$ADS\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (III.2)$$

Avec :

ADS% : le pourcentage d'adsorption

C_i : Concentration initiale du métal (mg /L)

C_f : Concentrations final du métal (mg/L)

1. Effet du temps de contact

L'analyse de la cinétique d'adsorption s'appuie sur l'utilisation de modèles mathématiques pour décrire la vitesse à laquelle les molécules d'adsorbat se fixent sur la surface de l'adsorbant.

Notre étude s'est intéressée à l'adsorption de l'O.T sur les NPs de ZnO par A/C:

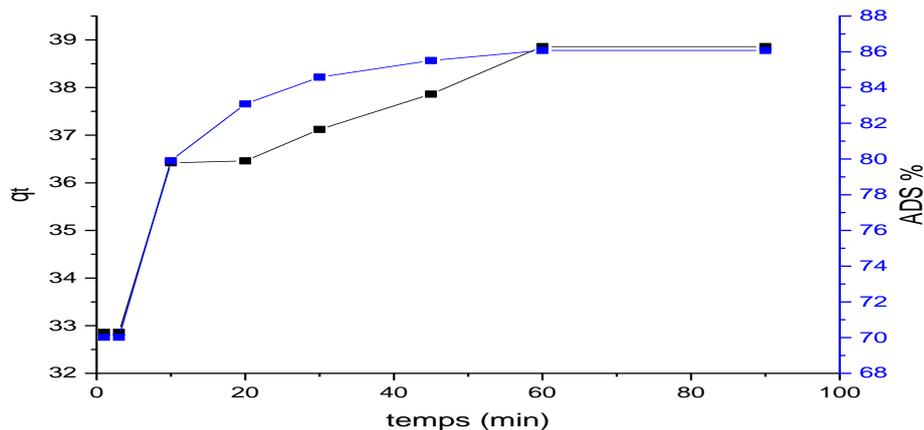


Figure 21 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO.

La courbe présente une évolution similaire pour les NPs de ZnO caractérisée par une augmentation rapide de q_e et ADS%. Au début du processus d'adsorption, un grand nombre de sites d'adsorption sont disponibles sur la surface des NPs de ZnO. L'orange de Téton s'adsorbe rapidement sur ces sites, ce qui entraîne une augmentation rapide de q_e et ADS%. Au fil du temps, la plupart des sites d'adsorption disponibles se saturent de molécules de colorant. La vitesse d'adsorption ralentit alors, jusqu'à atteindre un équilibre après 60 minutes. À ce stade, la quantité maximale de colorant a été adsorbée sur les NPs de ZnO.

2. Effet de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbant, une gamme de rapports massiques (1/1, correspondant à 10 mL de solution de l'O.T et 10 mg des NPs de ZnO A/C) a été variée.

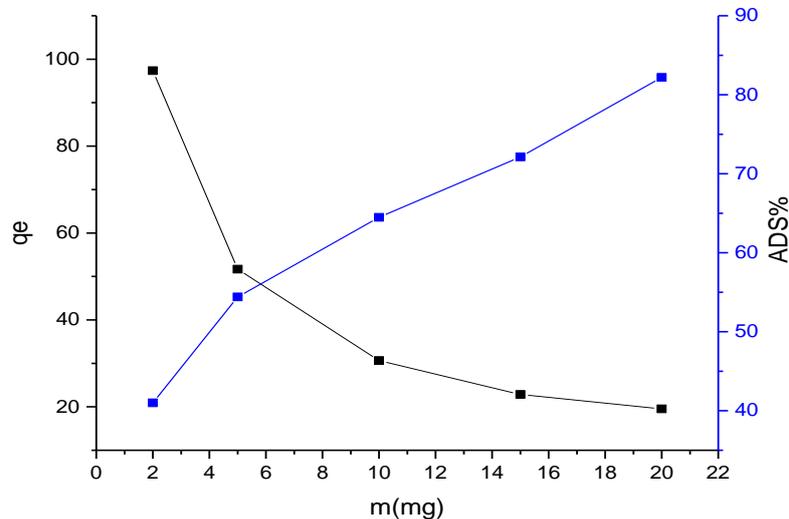


Figure 22: Influence de la dose sur la capacité d'adsorption de l'O.T par NPs de ZnO.

La figure 22 se caractérise par l'augmentation d'ADS%, Cette augmentation s'explique par l'accroissement de la surface d'adsorption et de la disponibilité des sites actifs sur les nanoparticules. Une diminution initiale de la quantité adsorbée (q_e) Cette diminution est attribuée à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption de haute et faible affinité. Une fois les sites de haute affinité saturés, les molécules de colorant restantes s'adsorbent sur des sites de moindre affinité, qui retiennent le colorant moins efficacement.

Dans cette étude, nous avons choisi de fixer la dose de NPs ZnO à 1 g/L pour la suite des travaux.

3. L'effet de la concentration de la solution de l'Orange de Têlon

Afin d'évaluer l'impact de la concentration de l'adsorbant sur l'efficacité du processus d'adsorption, une étude systématique a été menée en faisant varier les concentrations des colorants.

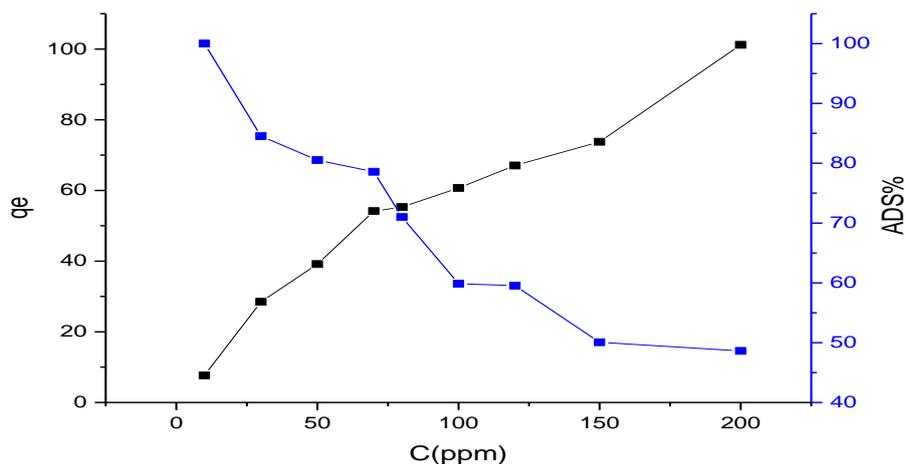


Figure 23: Influence de la concentration sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO

La **figures 23** révèle une augmentation de la quantité de colorant adsorbé (q_e) avec la concentration croissante de la solution, tandis que le pourcentage d'adsorption (ADS%) diminue. Cette diminution s'explique par l'augmentation de nombre de molécules de colorant, cela conduit à une saturation des sites d'adsorption sur la surface des NPs. Néanmoins, la quantité totale de colorant adsorbé (q_e) continue d'augmenter avec l'augmentation de la concentration de colorant, car l'accroissement du nombre de molécules disponibles surpasse la diminution du pourcentage de molécules pouvant être adsorbées. L'analyse des résultats révèle que l'adsorption d'O.T est plus efficace à faible concentration, atteignant un pourcentage d'adsorption maximal de 100%.

4. L'effet de pH

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du colorant, nous avons procédé à une variation contrôlée du pH dans le but d'optimiser la capacité de rétention des colorants par les NPs de ZnO.

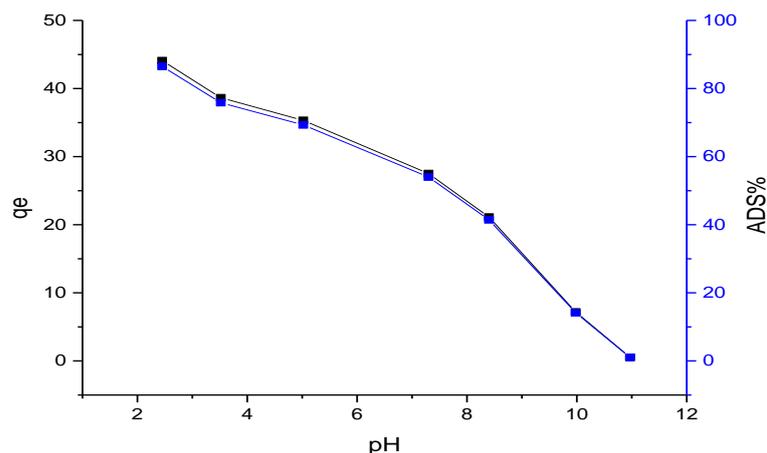


Figure 24: Influence du pH sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO

La **figure 24** révèle une diminution de q_e et de l'ADS% avec l'augmentation du pH. Ce phénomène s'explique par les interactions électrostatiques entre les molécules du colorant, chargées négativement et par les sites actifs chargés positivement à la surface des NPs de ZnO. L'augmentation du pH favorise la compétition entre les molécules du colorant et les ions hydroxyles (OH⁻) présents en solution pour les sites actifs des NPs de ZnO. Les ions (OH⁻), étant plus petits et plus mobiles que les molécules du colorant, les déplacent plus facilement de la surface des NPs de ZnO, ce qui réduit encore davantage l'adsorption. Le pH_{pzc} (point de zéro de charge) des NPs de ZnO est de 7,8. Cela signifie que pour des pH inférieurs à 7,8, la surface des NPs de ZnO est chargée positivement, favorisant l'adsorption du colorant. En revanche, pour des pH supérieurs à 7,8, la surface des NPs de ZnO devient négativement chargée, repoussant le colorant et diminuant l'adsorption.

Enfin, l'adsorption d'O.T est optimale à un pH de 2 pour les NPs de ZnO.

5. Effet de la température

La température joue un rôle essentiel dans le processus d'adsorption en affectant la mobilité et la solubilité des molécules de colorant dans la solution aqueuse, ainsi que les propriétés de surface des adsorbants.

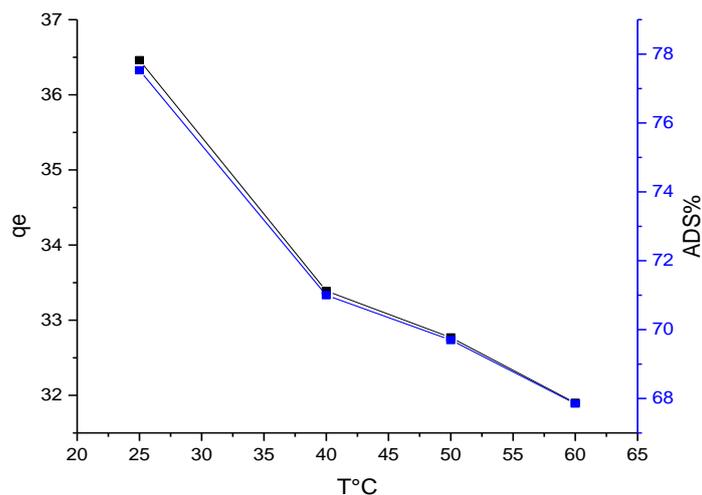


Figure 25: Influence de la température sur la capacité d'adsorption de l'O.T par les NPs de ZnO

La **figure 25** illustre l'effet de la température sur l'adsorption d'O.T. On observe une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

Lorsque la température augmente, les molécules de colorant gagnent en énergie cinétique. Cette énergie supplémentaire les rend plus mobiles, ce qui réduit leur propension à rester adsorbées sur les sites actifs de la surface des nanoparticules (NPs) de ZnO. En d'autres termes, les molécules de colorant deviennent moins enclines à interagir fortement avec les sites réactifs de la surface des NPs, car leur mobilité accrue les rend plus aptes à se déplacer loin des sites d'adsorption. De plus, l'élévation de la température peut affaiblir les forces d'interaction entre les molécules de colorant et les sites actifs eux-mêmes. Ces forces d'interaction peuvent inclure des liaisons chimiques ou des interactions physiques telles que des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogène. À des températures plus élevées, l'énergie thermique supplémentaire peut perturber ces interactions, favorisant ainsi le détachement des molécules de colorant de la surface des NPs de ZnO. En résumé, l'augmentation de la température induit une diminution de l'adsorption des molécules de colorant sur les NPs de ZnO en rendant les molécules plus mobiles et en affaiblissant les forces d'interaction entre les molécules de colorant et les sites actifs de la surface des NPs. Par conséquent, pour la suite des expériences, la température du milieu réactionnel a été fixée à 25°C.

a. Cinétique d'adsorption

Le modèle pseudo premier ordre

Ce modèle considère que l'adsorption est un processus réversible. Et l'analyse est appuyée sur la représentation graphique de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Pour obtenir les coefficients de corrélation de chaque droite obtenue, la capacité de rétention théorique (q_e), et la constante K_1 .

L'équation de pseudo-premier ordre est sous la forme suivante [27]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{III.3})$$

Où

q_e : est la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : est la quantité de polluant adsorbée au temps t (mg/g) ;

K_1 : est la constante de vitesse d'adsorption de l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Les résultats obtenus, notamment les capacités d'adsorption (q_e), les coefficients de corrélation (R^2) et les constantes de vitesse K_1 .

Le modèle pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre s'impose comme l'outil le plus largement utilisé pour analyser les processus d'adsorption. Sa représentation graphique caractéristique consiste en une courbe de t/q_t en fonction du temps. Ce modèle est décrit par l'équation [28]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.4})$$

Où.

q_e : est la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : est la quantité de polluant adsorbée au temps t (mg/g) ;

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption de l'équation de vitesse de pseudo-deuxième ordre (mg/g min)

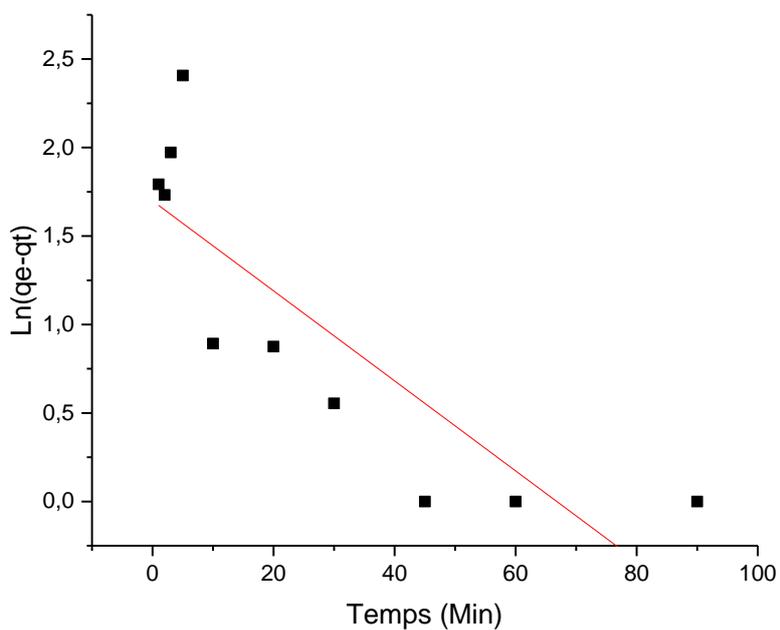


Figure 26 : la courbe du Pseudo premier ordre

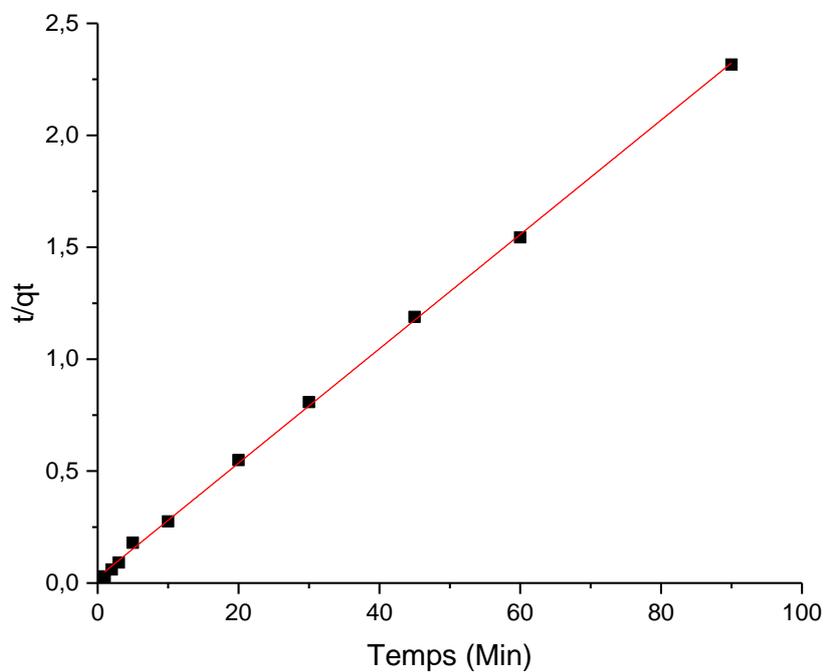


Figure 27 : la courbe du Pseudo second ordre .

Tableau 8: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de l'O.T sur NPs de ZnO.

Modèles	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre		
Paramètres	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
NPS ZnO	38,86	5,468	-0,000424	0,6803	0,02554	39,154	0,999

Le tableau résume les paramètres des deux modèles cinétiques étudiés (pseudo-premier ordre, pseudo second ordre) pour l'adsorption du colorant O.T sur les NPs de ZnO. Le coefficient de corrélation (R^2) est utilisé pour évaluer la qualité de l'ajustement des modèles aux données expérimentales. On observe que le modèle du pseudo second ordre présente le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,999$) et que la quantité d'adsorption expérimentale égale la quantité théorique. L'analyse des modèles cinétiques d'adsorption démontre que le modèle du pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption du colorant O.T sur les NPS ZnO. Ce modèle suggère que le mécanisme d'adsorption implique des interactions entre le colorant et les sites actifs de la surface des NPs de ZnO.

b. Les isothermes d'adsorption

Le modèle de Langmuir

La représentation graphique du modèle de Langmuir sous forme de courbe ($\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$) permet une détermination facile des paramètres clés du modèle. Le modèle de Langmuir est représenté par les relations suivantes [29]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e} \quad (\text{III.5})$$

Où

q_e : est la quantité de polluant adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg/g) ;

C_e : est la concentration à l'équilibre du polluant en solution (mg/L) ;

q_m : est la quantité d'adsorbat à une couverture monocouche complète (mg/g) et donne la capacité de sorption maximale de l'adsorbant ;

K_L : est la constante isotherme de Langmuir qui se rapporte à l'énergie d'adsorption (L/mg)

Le modèle de Freundlich

La représentation graphique du modèle de Freundlich se fait en traçant une courbe où le logarithme de la quantité d'adsorbant adsorbée ($\log(q_e)$) est porté en fonction du logarithme de la concentration d'adsorbant à l'équilibre ($\log(C_e)$). Il est exprimé par les équations qui suivent [30]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III.6})$$

Où

q_e : la quantité de polluant adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg/g) ;

C_e : la concentration à l'équilibre du polluant en solution (mg/L) ;

K_F : la mesure de la capacité d'adsorption ;

$\frac{1}{n}$: l'intensité d'adsorption.

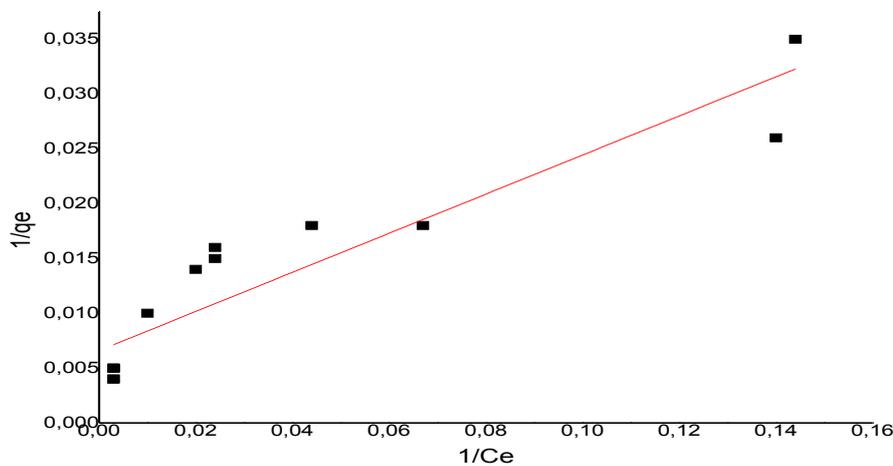


Figure 28 : Modélisation de Langmuir pour les NPS de ZnO.

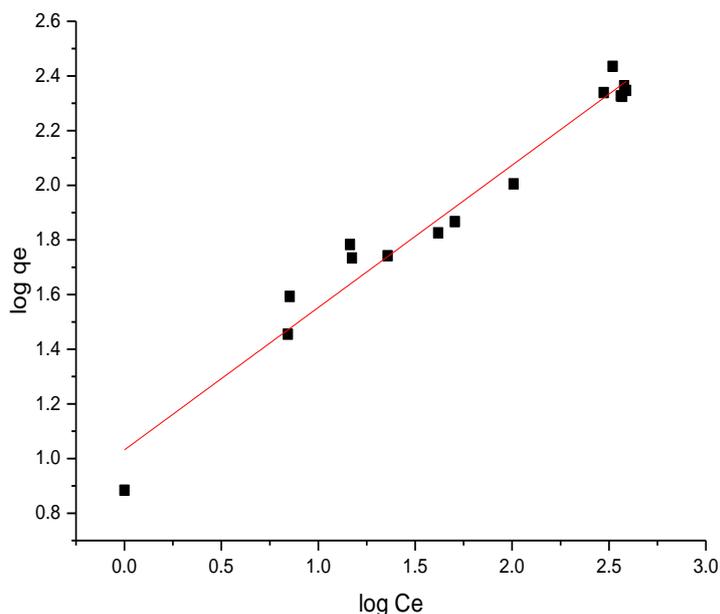


Figure 29: Modélisation de Freundlich pour les NPS de ZnO.

Tableau 9: Paramètres des isothermes pour l'adsorption de l'O.T sur les NPS ZnO.

Modèle	Freundlich			Langmuir		
	Paramètre K_f (mg/g)	n	R^2	K_L (L/g)	q_{max} (mg/g)	R^2
NPs ZnO(AC)	10,764	1,920	0,96383	0,037	151,515	0,8582

Le tableau résume les paramètres des modèles d'isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant O.T sur les NPS ZnO. Les deux modèles présentent des coefficients de corrélation (R^2) élevés, indiquant que les données expérimentales s'ajustent bien aux deux modèles. Cependant, l'isotherme de Freundlich présente un coefficient de corrélation supérieur ($R^2 = 0.9638$) à celui du modèle de Langmuir ($R^2 = 0.858$). Cela suggère que

le

modèle de Freundlich décrit mieux le processus d'adsorption avec un processus d'adsorption multicouche. De plus, la valeur de n est supérieure à 1, ce qui indique probablement que le processus d'adsorption est de nature physique.

c. Thermodynamique d'adsorption :

Tout processus d'adsorption s'accompagne d'un échange thermique, classifiable comme exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). Cette variation d'enthalpie (ΔH) représente le principal critère permettant de distinguer la chimisorption de la physisorption.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{III.7})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.8})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III.9})$$

$$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_0)} \quad (\text{III.10})$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre

ΔG : l'enthalpie libre (J/mol)

ΔH : L'enthalpie (J/mol)

ΔS : L'entropie (J/mol.K)

T : Température absolue (K)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K)

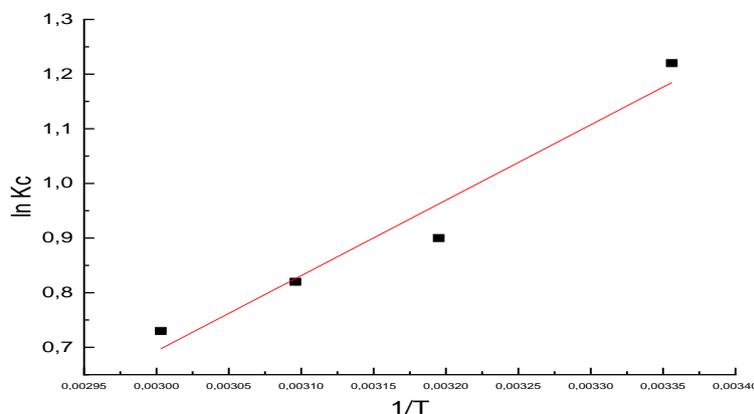


Figure 30 : Thermodynamique d'adsorption.

Conclusion

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de O.T par les NPs de ZnO.

T (K)	Kc	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	R^2
298	3,41	-3,0226	-11,4753	-28,6627	0,9314
313	2,46	-2,3420			
323	2,27	-2,2020			
333	2,08	-2,0210			

Les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau pour l'adsorption du O.T par NPs de ZnO :

$\Delta H^\circ < 0$ (enthalpie négative)

$\Delta S^\circ < 0$ (entropie négative)

$\Delta G^\circ < 0$ (énergie libre de Gibbs négative).

La valeur positive de ΔH° indique que le processus d'adsorption de l'oxygène thermique (O.T) par les nanoparticules (NPs) libère de la chaleur, confirmant ainsi son caractère exothermique. Cette libération de chaleur suggère que de l'énergie est libérée lors de la formation des liaisons entre l'oxygène thermique et les NPs, ce qui favorise l'adsorption du gaz. En revanche, la valeur négative de ΔS° suggère une diminution du désordre lors de ce processus. Cela peut être dû à une organisation plus structurée des molécules d'O.T à mesure qu'elles sont adsorbées par les NPs, entraînant ainsi une diminution de l'entropie du système. En étudiant l'évolution de ΔG° en fonction de la température, on constate que le processus d'adsorption est plus favorable à des températures plus basses. Cela signifie que la spontanéité de l'adsorption augmente lorsque la température diminue, ce qui est cohérent avec le caractère exothermique de la réaction. En somme, ces résultats indiquent que l'adsorption de l'oxygène thermique par les nanoparticules est un processus exothermique, accompagné d'une diminution du désordre et favorisé par des températures plus basses.

Conclusion

La recherche de méthodes de synthèse de nanoparticules respectueuses de l'environnement et de la santé est devenue une priorité. Dans ce cadre, la synthèse verte, qui utilise des ressources naturelles comme agents réducteurs et stabilisants, émerge comme une alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles. Cette étude explore la synthèse verte de nanoparticules de ZnO (NPs de ZnO) en utilisant un extrait d'écorce d'orange, préparé selon deux méthodes : l'une impliquant une macération à chaud par agitation, et l'autre utilisant une macération par des ultrasons.

Les techniques de caractérisation suivantes ont été employées pour confirmer les propriétés structurales, la morphologie et la qualité des NPs de ZnO obtenues :

- Diffraction des rayons X avec des pics observés (100), (002) et (101) confirmant la présence de NPs de ZnO avec une structure cristalline hexagonale.
- Microscopie électronique à balayage qui révèle une morphologie quasi-sphérique des NPs de ZnO avec une taille moyenne comprise entre 20 et 300 nm.
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec la présence d'une bande à $429,20 \text{ cm}^{-1}$ confirmant la formation de NPs de ZnO.
- Spectrophotométrie UV-visible montrant un pic caractéristique à 362 nm qui est attribué au gap de bande intrinsèque de l'absorption Zn-O.
- Zetasizer déterminant la taille nanométrique des NPs de ZnO.

L'efficacité des NPs de ZnO synthétisées par les différents extraits préparés A /C et US a été évaluée pour l'élimination d'un colorant textile Orange Têlon. Le résultat révèle le type de macération n'a pas d'impact sur le pouvoir adsorbant des nanoparticules.

Les résultats de l'adsorption de l'Orange Têlon par les NPs de ZnO indiquent une capacité d'adsorption remarquable :

- La capacité d'adsorption est de 90 % dans les conditions optimales de pH 2, une dose de 1 g/L, une concentration initiale de 50 mg/L et un temps de contact de 60 min.
- L'analyse des isothermes d'adsorption révèle que le modèle de Freundlich décrit le mieux le processus d'adsorption, suggérant une adsorption multicouche.

Conclusion

- L'analyse des modèles cinétiques d'adsorption démontre que le modèle du pseudo-

deuxième ordre est le plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption.

- L'adsorption est de type physique, exothermique et spontanée.

Les résultats encourageants de cette étude soulignent le potentiel de la synthèse verte de nanoparticules pour le développement de solutions durables et respectueuses de l'environnement pour la purification de l'eau.

Références

- [1] De Oliveira Koelln, A., de Medeiros, T. W., Dornelas, K. C., do Amaral, A. G., Schneider, R. M., & Bongiovani, M. C. (2024). Coagulation/floculation of slaughter effluent using *Moringa oleifera* Lam as a coagulant. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, 18(3), e04774-e04774.
- [2] Ibraheem, B. M., Aani, S. A., Alsarayreh, A. A., Alsalhy, Q. F., & Salih, I. K. (2023). Forward osmosis membrane: Review of fabrication, modification, challenges and potential. *Membranes*, 13 (4), 379.
- [3] . Obaiah, G. O., Gireesha, J., & Mylarappa, M. (2023). Comparative study of TiO₂ and palladium doped TiO₂ nano catalysts for water purification under solar and ultraviolet irradiation. *Chemistry of Inorganic Materials*, 1, 100002.
- [4] Heddi, D., Benkhaled, A., Boussaid, A., & Choukchou-Braham, E. (2019). Adsorption of anionic dyes on poly (N-vinylpyrrolidone) modified bentonite. **Physical Chemistry Research*, 7*(4), 731-749.
- [5] Al-Arjan, W. S. (2022). Zinc oxide nanoparticles and their application in adsorption of toxic dye from aqueous solution. *Polymers*, 14(15), 3086.
- [6] . Ahmadabadi, V. G., Shirvanimoghaddam, K., Kerr, R., Showkath, N., & Naebe, M. (2020). Structure-rate performance relationship in Si nanoparticles-carbon nanofiber composite as flexible anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 330, 135232.
- [7] Pryshchepa, O., Pomastowski, P., & Buszewski, B. (2020). Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102246.
- [8] Hammami, I., & Alabdallah, N. M. (2021). Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications. *Journal of King Saud University-Science*, 33(7), 101560.
- [9] Lanone, S., & Boczkowski, J. (2010). Les sources de nanoparticules. *Revue Française d'Allergologie*, 50(3), 211-213.
- [10] Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185, 1-22.

- [11] Rawal, T. B., Ozcan, A., Liu, S. H., Pingali, S. V., Akbilgic, O., Tetard, L., ... & Petridis, L. (2019). Interaction of zinc oxide nanoparticles with water: Implications for catalytic activity. *ACS Applied Nano Materials*, 2(7), 4257-4266.
- [12] Faizan, M., Hayat, S., & Pichtel, J. (2020). Effects of zinc oxide nanoparticles on crop plants: A perspective analysis. *Sustainable Agriculture Reviews*, 41: Nanotechnology for Plant Growth and Development, 83-99.
- [13] Uiquey, P., & Vishwakarma, K. (2016). Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties. *International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics*, 21(2), 239-242.
- [14] Barani, D. (2020). Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de *Phoenix dactylifera* L (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [15] Duan, L., Guo, L., Liu, K., Liu, E. H., & Li, P. (2014). Characterization and classification of seven Citrus herbs by liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry and genetic algorithm optimized support vector machines. *Journal of Chromatography A*, 1339, 118-127.
- [16] Lopez, A. D. (2002). Caractérisation et optimisation de la flaveur du jus d'orange non fait de concentré (Doctoral dissertation, Université Laval).
- [17] Elmi, F., Alinezhad, H., Moulana, Z., Salehian, F., Mohseni Tavakkoli, S., & Asgharpour Elmi, M. M. (2014). The use of antibacterial activity of ZnO nanoparticles in the treatment of municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 70(5), 763-770.
- [18] De Campos Ventura-Camargo, B., & Marin-Morales, M. A. (2013). Azo dyes: Characterization and toxicity—a review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology*, 2(2), 85-103.
- [19] Huber, F., Berwanger, J., Polesya, S., Mankovsky, S., Ebert, H., & Giessibl, F. J. (2019). Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption. *Science*, 366(6462), 235-238.
- [20] Ibrahim, T. A., Salman, T. A., & Abbas, S. A. R. (2021). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using orange peels extract for biological applications. *Plant Archives*, 21(1), 329-332.

- [21] Shamhari, N. M., Wee, B. S., Chin, S. F., & Kok, K. Y. (2018). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chimica Slovenica*, 65(3), 578-585.
- [22] Abdelbaky, A. S., Abd El-Mageed, T. A., Babalghith, A. O., Selim, S., & Mohamed, A. M. (2022). Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Pelargonium odoratissimum* (L.) aqueous leaf extract and their antioxidant, antibacterial, and anti-inflammatory activities. *Antioxidants*, 11(8), 1444.
- [23] Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021, September). Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1184, No. 1, p. 012004). IOP Publishing.
- [24] Surma, M. A., Szczepaniak, A., & Króliczewski, J. (2014). Comparative studies on detergent-assisted apocytochrome b6 reconstitution into liposomal bilayers monitored by Zetasizer instruments. *PLoS One*, 9(11), e111341.
- [25] Safdar, M. N., Kausar, T., & Nadeem, M. (2017). Comparison of ultrasound and maceration techniques for the extraction of polyphenols from the mango peel. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(4), e13028.
- [26] Da Rosa, G. S., Vanga, S. K., Garipey, Y., & Raghavan, V. (2019). Comparison of microwave, ultrasonic and conventional techniques for extraction of bioactive compounds from olive leaves (*Olea europaea* L.). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 58, 102234.
- [27] Lagergren, S., & Sven, K. (1898). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24, 1-39.
- [28] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [29] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.
- [30] Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57(385471), 1100-1107.

Résumé

Les propriétés remarquables des nanoparticules (NPs) d'Oxyde de Zinc (ZnO) en font un choix attractif pour diverses applications industrielles. Cette étude présente la synthèse de ces nanoparticules à l'aide d'une méthode écologique en utilisant les écorces d'orange comme agents réducteurs et stabilisants. Les caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules ainsi obtenues ont été confirmées par spectroscopie UV-visible, MEB, rayons X et infrarouge. L'efficacité des NPs de ZnO synthétisées a ensuite été évaluée dans le processus d'adsorption de l'Orange Têlon (O.T), un colorant textile de la famille des colorants azoïque. Les paramètres influençant l'adsorption ont été étudiés, tels que la quantité de NPs de ZnO, la durée de contact, la concentration initiale de l'O.T, la vitesse d'agitation, la température et le pH de la solution. Les résultats obtenus ont démontré que les NPs de ZnO présentent une capacité d'adsorption de 90 % pour l'O.T. L'adsorption est de type physisorption, exothermique et spontanée. Les NPs de ZnO ont un potentiel prometteur en tant que dépolluants efficaces pour le traitement des eaux usées.

Mots clés : Nanoparticule; Oxyde de zinc; Ecorces d'orange; Adsorption; Colorant textile

Abstract

The remarkable properties of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) make them an attractive choice for various industrial applications. This study presents the synthesis of these nanoparticles using an eco-friendly method using orange peels as reducing and stabilizing agents. The structural and optical characteristics of the nanoparticles thus obtained were confirmed by UV-visible spectroscopy, SEM, X-ray and infrared. The efficiency of the synthesized ZnO NPs was then evaluated in the adsorption process of Orange Telon (O.T), a textile dye from the azo dye family. The parameters influencing adsorption were studied, such as the amount of ZnO NPs, contact time, initial concentration of O.T, stirring speed, temperature and pH of the solution. The results obtained demonstrated that ZnO NPs exhibit a 90% adsorption capacity for O.T. Adsorption is physisorption, exothermic and spontaneous. ZnO NPs have promising potential as effective pollutants for wastewater treatment.

Keywords: Nanoparticle; Zinc Oxide; Orange peels; Adsorption; Textile dye.

ملخص

تجعل الخصائص المذهلة لجسيمات نانوية (NPs) من أكسيد الزنك (ZnO) منها خيارًا جذابًا لمختلف التطبيقات الصناعية. تقدم هذه الدراسة تخليق هذه الجسيمات النانوية باستخدام طريقة بينية باستخدام قشور البرتقال كعوامل مختزلة ومثبتة. تم تأكيد الخصائص البنيوية والبصرية للجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة باستخدام التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية، ومجهر المسح الإلكتروني، والأشعة السينية، والأشعة تحت الحمراء. بعد ذلك، تم تقييم فعالية جسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة في عملية امتصاص البرتقال تيلون (O.T)، وهو صبغة نسيجية من عائلة الأصباغ الأزوية. تم دراسة المعلمات التي تؤثر على الامتصاص، مثل كمية جسيمات أكسيد الزنك النانوية، ووقت التلامس، والتركيز الأولي لـ O.T، وسرعة التحريك، ودرجة الحرارة، ودرجة الحموضة للمحلول. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية تتمتع بقدرة امتصاص تبلغ 90% لـ O.T. تمتلك جسيمات ZnO النانوية إمكانات واعدة كمزيلات ملوثات فعالة لمعالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: جسيمات نانوية؛ أكسيد الزنك؛ قشور البرتقال؛ امتزاز؛ صبغة نسيجية