

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire présenté Par:

Fertas Amel

pour l'obtention du diplôme de Master 2

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé :

**Synthèse des matériaux nanostructurés,
caractérisations et applications.**

Soutenu le : 03/07/2023

Devant le jury :

Mr. DAHO Bouabdellah	Président	MCA à UNIV -Tiaret
Mr. BENABDELLAH Abdelkader	Examineur	Professeur à UNIV -Tiaret
Mr. HALFADJI Ahmed	Encadrant	MCA à UNIV -Tiaret
Mr. NAOUS Mohamed	Co-encadrant	MCA à UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2022/2023

Résumé

*Ces dernières années, les nanomatériaux sont apparus comme une catégorie intéressante de matériaux, en forte demande pour des divers d'applications pratiques. Ainsi, la synthèse des nouvelles nanostructures avec une méthode verte, et la détermination de leur structure, l'étude et l'optimisation de leurs propriétés, constituent un champ de recherches et de développement intéressant. Le présent travail est consacré à la synthèse verte des nanoparticules d'argent, d'oxyde de cadmium, dioxyde de manganèse et des nanocomposites (Ag/MnO₂, CdO/MnO₂) par l'extrait des feuilles de deux plantes *Euonymus japonicus*, *Thuya de berbérie* (ou *Cyprès de l'Atlas*). Ces nanostructures sont appliquées comme des catalyseurs dans le procédé de photodégradation des polluants organiques tel que : les hydrocarbures aromatiques (HAPs) et les colorants. Les propriétés de ces nanoparticules ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation telles que DRX et UV-visible.*

Mots-clés:

Synthèse verte, AgNPs, CdONPs, MnO₂NPs, nanoparticules, POA, photocatalyse

Abstract

In recent years, nanomaterials have emerged as an interesting class of materials, in high demand for different practical applications. Thus, the synthesis of new nanostructures with a green method, and the determination of their structure, study and optimization of their properties constitute a field of research and development.

*This work is devoted to a green synthesis of silver nanoparticles, cadmium oxide, manganese dioxide and nanocomposites (Ag/MnO₂, CdO/MnO₂) by extract of two plants *Euonymus japonicus*, *Berberber thuya* (or *Cypress of the Atlas*), these nanoparticles are used as catalysts in the photodegradation of organic pollutants (aromatic hydrocarbon) and dyes. The properties of these nanoparticles have been studied by various characterization techniques such as XRD, and UV-visible.*

Keywords: *Green synthesis, AgNPs plant extract, CdONPs, MnO₂NPs, nanoparticles, POA, photocatalysis*

ملخص

في السنوات الأخيرة، ظهرت المواد النانوية كقوة مثيرة للاهتمام من المواد، مع ارتفاع الطلب على التطبيقات العملية المختلفة. وبالتالي، فإن توليف الهياكل الكلية الجديدة بطريقة خضراء، وتحديد بنيتها ودراستها وتحسين خصائصها بشكل مجاًل للبحث والتطوير. هذا العمل مكرس لتخليق أخضر من جسيمات الفضة النانوية وأكسيد الكاديوم وثاني أكسيد المنغنيز والمركبات النانوية (Ag/MnO_2) ، (CdO/MnO_2) عن طريق مستخلص النباتات (*Euonymus japonicus*) أو (*Thuya de Berbérie*)، وتستخدم هذه الجسيمات النانوية كمحفازات لازالة المركبات العطرية متعددة الحلقات. لدراسة خصائص هذه المواد النانوية اعتمدنا على *DRX* و *UV Visible*.

الكلمات الرئيسية : التوليف الأخضر، مستخلص نبات *AgNPs* ، *CdONPs* ، *MnO2NPs*، الجسيمات النانوية، *POA*، التحفيز الضوئي



Remerciement

D'abord et avant tout, je remercie Dieu qu'il m'a donnée la force, la patience et la volonté pour accomplir ce travail.

Je remercie mon encadrant Mr. HALFADJI AHMED et Co encadrant Mr. NAOUS MOHAMED qu'ils m'avaient fait bénéficier de ces remarques et ses aides.

Mon remerciement s'adresse aussi aux membres de jury au le Président Mr. Daho bouabdallah et l'examineur Mr. Benabdellah Abdelkader qui ont accepté de juger mon travail.

Sans oublier de remercie les techniciens du laboratoire, et en particulier Melle. Nadia et Mr. Larbi, pour leur patience et leur aide.

Merci à tous mes amis Promo 2018 - 2023





Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents

symbole de reconnaissance et de remerciement

sur tout ce qu'ils m'ont donné dans ma vie.

Que Dieu tout puissant vous donne longue vie, santé et bonheur.

A mes chers frères, ma seule sœur et la femme de mon frère.

Aux petits enfants Lojayne et Boualem que Dieu les protèges

A Mon amie et mon soutien Imane qu'elle ma aider et encourager dans

toutes les difficultés que Dieu perpétue notre amitié.

A mes deux familles « Fertas et Ali Pacha »

A tous mes amis



Amel

Table des matières

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des abréviations.....	iv
Liste des équations.....	v
Introduction générale.....	6
Chapitre I : Etude bibliographique.....	3
<i>I.1. Nanotechnologie et nanomatériaux.....</i>	<i>4</i>
<i>I.1.1. Définition d'un nanomatériau.....</i>	<i>4</i>
<i>I.1.2. Les classes des nanomatériaux.....</i>	<i>4</i>
<i>I.1.3. Propriétés des nanoparticules.....</i>	<i>5</i>
<i>I.1.4. Les nanoparticules utilisées dans cette étude.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.4.1 Nanoparticules d'argent AgNPs.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.4.2. Nanoparticules d'oxyde de cadmium (CdONPs).....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.4.3. Nanoparticules de dioxyde de manganèse (MnO₂ NPs).....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules.....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.6. Applications des nanoparticules.....</i>	<i>8</i>
<i>I.2. La pollution de l'eau.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.1. Source de pollution des eaux.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.2. Types de pollution des eaux.....</i>	<i>10</i>
<i>I.2.3. Procédés de traitement des polluants en milieu aqueux.....</i>	<i>11</i>
<i>I.2.4. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....</i>	<i>11</i>
<i>I.3. La photocatalyse.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.1. Principe de la photocatalyse.....</i>	<i>13</i>
<i>I.3.2. Facteurs influençant la photodégradation hétérogène.....</i>	<i>13</i>
<i>I.3.3. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....</i>	<i>14</i>

<i>I.4. Techniques de caractérisation des nanoparticules</i>	14
<i>I.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	14
<i>I.4.2. Spectroscopie UV-Visible</i>	16
<i>I.5. Conclusion</i>	18
Chapitre II : Expérimentale	19
<i>II.1 Introduction</i>	20
<i>II.2 Matériels et produits</i>	20
<i>II.2.2.1 La plante d'Euonymus japonicus (fusain du japon)</i>	21
<i>II.2.2.2 Plante de Thuya de berbérie (Tetraclinis articulata)</i>	22
<i>II.3 Les synthèses des nanoparticules</i>	24
<i>II.3.1 Biosynthèse des nanoparticules d'argent par extrait de fusain</i>	24
<i>II.3.1.1 Préparation de l'extrait de la plante</i>	24
<i>II.3.1.2 Synthèse des nanoparticules d'argent</i>	24
<i>II.3.2 Biosynthèse des nanoparticules de CdO par extrait de la plante de Thuya de berbérie</i>	
26	
<i>II.3.2.1 Préparation d'extrait de Thuya</i>	26
<i>II.3.2.2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cadmium (CdONPs)</i>	27
<i>II.3.3 Biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de magnésium (MnO₂NPs)</i>	28
<i>II.3.4 Synthèse des nano-composites Ag/MnO₂ et CdO/MnO₂</i>	29
<i>II.3.5 Procédure de la photocatalyse des polluants organiques</i>	29
<i>II.3.5.1 La photocatalyse des HAPs</i>	29
<i>II.3.5.2 La photocatalyse des colorants</i>	30
<i>II.4 Conclusion</i>	31
Chapitre III : Résultats et discussions	32
<i>III.1 Introduction</i>	33
<i>III.2 Rendement des nanoparticules synthétisées</i>	33
<i>III.3 Caractérisations des nanostructures</i>	33

<i>III.3.1 Propriétés optique (analyse par UV-Vis)</i>	33
<i>III.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	35
<i>III.3.2.1 DRX de G-Ag, P₁-G-MnO₂, et Ag/MnO₂</i>	35
<i>III.3.2.2 Caractérisation DRX de G-CdO, MnO₂ et CdO/MnO₂</i>	37
<i>III.4 Etude de photodégradation des polluants organique dans un milieu aqueux</i>	39
<i>III.4.1 Dégradation des HAPs en utilisant les nanomatériaux : CdO/MnO₂</i>	39
<i>III.4.1.1 Photocatalyse de Fluorène par CdO/MnO₂</i>	39
<i>III.4.1.2 Photocatalyse de Naphtalène par CdO/MnO</i>	40
<i>Figure III. 9: Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Naphtalène en milieu aqueux (0.5 ml H₂O₂, 1.17 mM de Naphtalène, 80mg de CdO/MnO₂)</i>	42
<i>III.4.2 Dégradation des Colorants organique en utilisant les nanomatériaux :</i>	
<i>Ag/MnO₂</i>	42
<i>III.4.2.1 Photocatalyse de Violet de méthylène par Ag/MnO₂</i>	42
<i>III.4.2.2 Photocatalyse de Bleu de bromophénol par Ag/MnO₂</i>	43
<i>Conclusion générale</i>	46
<i>Références</i>	49

Liste des figures

Chapitre I

<i>Figure I. 1: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure I. 2: Classification des matériaux manufacturés</i>	<i>5</i>
<i>Figure I. 3: Structure cubique de nanoparticule d'argent (AgNPs)</i>	<i>6</i>
<i>Figure I. 4 : Les différentes méthodes de synthèse des nanomateriaux</i>	<i>8</i>
<i>Figure I. 5: Les principaux source de production d'hydroxyle radicalaire</i>	<i>12</i>
<i>Figure I. 6: Schéma de principe de la photocatalyse</i>	<i>13</i>

Chapitre II

<i>Figure II. 1: Plante d'Euonymus japonicus (Fusain du japon).....</i>	<i>22</i>
<i>Figure II. 2: La plante de Thuya de berbérie (Tetraclinis articulata).....</i>	<i>23</i>
<i>Figure II. 3: Les étapes de préparation d'extrait de la plante de Euonymus japonicus.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II. 4: Synthèse de la nanoparticule d'argent AgNPs via différent procédés</i>	<i>26</i>
<i>Figure II. 5: Préparation de l'extrait de la plante de Thuya de berbérie</i>	<i>27</i>
<i>Figure II. 6: Synthèse des nanoparticules de CdO via deux méthodes déférentes</i>	<i>28</i>
<i>Figure II. 7: Schéma de synthèse des nanoparticules MnO₂</i>	<i>29</i>
<i>Figure II. 8: Schéma de protocole de photolyse et pohotocatalyse des polluants organiques dans l'eau.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II. 9: Schéma de photodégradation des colorants dans l'eau</i>	<i>31</i>

Chapitre III

<i>Figure III. 1 : Détermination du gap optique utilisant la loi de TAUC pour G-Ag ; P₁-G-MnO₂ ; Ag/MnO₂.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure III. 2 : Détermination du gap optique utilisant la loi de TAUC pour G-CdO ; P₂-G-MnO₂ ; CdO/MnO₂.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure III. 3: Les énergies de gap de nanomatériaux synthétisées.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure III. 4 : Diagrammes de DRX des nanomatériaux : a) G-Ag, b) MnO₂ et c) le nanocomposite G-Ag/ MnO₂).</i>	<i>37</i>

Figure III. 5 : Diagrammes de DRX des nanomatériaux a) G-CdO, b) MnO ₂ et c) le nanocomposite G-CdO/ MnO ₂	38
Figure III. 6: Les spectres d'adsorptions de Fluorène durant le procédé photocatalytique..	40
Figure III. 7 : Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Fluorène en milieu aqueux (0.5 ml H ₂ O ₂ , 1.2mM de Fluorène, 80mg de CdO/MnO ₂).....	40
Figure III. 8: Les spectres d'adsorptions de Naphtalène durant le procédé photocatalytique	41
Figure III. 9: Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Naphtalène en milieu aqueux (0.5 ml H ₂ O ₂ , 1.17 mM de Naphtalène, 80mg de CdO/MnO ₂).....	42
Figure III. 10: Les spectres d'adsorptions UV de Violet de méthyle durant le procédé photocatalytique	42
Figure III. 11: Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Violet de méthyle en milieu aqueux (0.5 ml H ₂ O ₂ , 0.025 mM de MV, 70mg de Ag/MnO ₂).	43
Figure III. 12: Les spectres d'adsorptions de Bleu de bromophénol durant le procédé photocatalytique.....	44
Figure III. 13 : Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Bleu de bromophénol en milieu aqueux (0.5ml H ₂ O ₂ , 0.015mM BBP, 70mg catalyseur).....	45

Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1: Exemples de champs d'application en fonction du type de nanoparticule</i>	<i>8</i>
<i>Tableau I. 2: Polluants et sont effets sur l'homme et l'environnement.....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau II. 1: Matériels et appareillages utilisée</i>	<i>20</i>
<i>Tableau II. 2: Produits chimiques utilisée</i>	<i>20</i>
<i>Tableau II. 3 : Récapitulative sur les caractéristiques de fusain japon.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau II. 4: Les caractéristique de Thuya berbérie.....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau III. 1 : Rendement des NPs de chaque type de synthèse</i>	<i>33</i>

Liste des abréviations

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

POA : Procédés d'oxydation avancées

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

UV-Visible : Spectroscopie ultraviolet-visible

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

NPs : Nanoparticules

P₁ : Plante de fusain japonicus

P₂ : Plante de Thuya de berbérie

G-ul : Synthèse verte par agitation ultrason

Ag/MnO₂ : Nanocomposite de Ag et MnO₂

BBP : Bleu de bromophénol

MV : Violet de méthyle

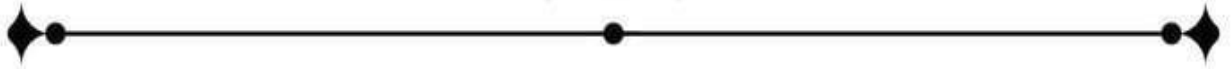
Liste des équations

Loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ (1)

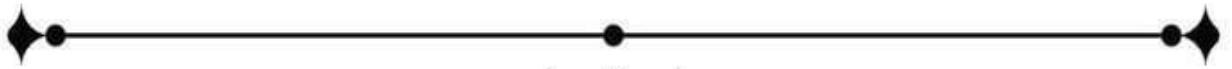
Debye-Scherrer: $L = K\lambda / \beta \cos\theta$ (2)

Loi de Beer Lambert : $A = \epsilon l C$ (3)

La relation de Tauc : $(\alpha h\nu)^n = C \times (h\nu - E_g)$ (4)



Introduction
générale



Actuellement, les nanosciences et les nanotechnologies ont suscité un grand intérêt au cours de ces dernières années, en raison de leur impact potentiel sur de nombreux domaines scientifiques tels que l'énergie, la médecine, l'industrie pharmaceutique, l'électronique et les industries spatiales...etc. Cette technologie traite que les nanostructures structures et des matériaux en petite taille de dimensions allant de quelques nanomètres à moins de 100 nanomètres ¹. La recherche scientifique s'oriente vers l'amélioration des préparations des matériaux et sur le développement de nouvelles propriétés, telles que les propriétés chimiques, physiques, biologiques, diélectriques, électriques, thermique, optique, électronique, magnétique, mécanique et catalytique (des catalyseurs). Un intérêt tout particulier est porté sur la valorisation de ces nanomatériaux, puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés (physico-chimiques ou mécaniques) en interagissant sur leurs tailles ^{2,3}.

Généralement, les nanoparticules ont été synthétisé par diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques. Les techniques conventionnelles connues dans la synthèse des nanoparticules métalliques, sont assez coûteuses et peut-être nuisibles pour l'environnement, en raison de l'implication de divers produits chimiques dangereux dans leur synthèse, qui peut présenter divers risques sanitaires ³. Pour cela, nous essayons de développer des méthodes de synthèse de nanoparticules respectueuses de l'environnement avec moins de produits chimiques toxiques au cours de procédure de synthèse, tel que la biosynthèse, cette approche est de plus en plus utilisée dans le domaine de la nanotechnologie en raison de ses avantages écologiques et économiques ⁴.

D'autre part, la pollution des eaux est un problème majeur dans le monde entier, affectant la santé humaine et l'environnement ⁵. Il existe différentes familles des polluants, tels que les polluants organiques : les hydrocarbures et les colorants qui sont des contaminants assez présents dans les eaux usées industrielles et domestiques ⁶.

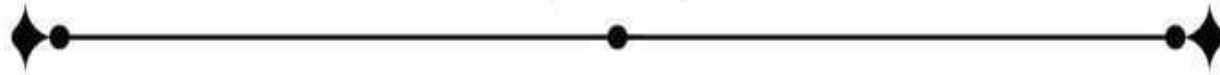
La photocatalyse hétérogène fait aujourd'hui l'objet de nombreux développements pour le traitement de la dépollution des eaux polluées dont le principe est la dégradation ou l'élimination des polluants organiques par une succession de réactions photochimiques. Ces réactions de dissociation peuvent être initiées par une source de rayonnement (visible, ultra-violets) qui irradie la surface d'un matériau semi-conducteur ⁷. Cependant, le défi de nos jours, est d'arriver à élaborer des semi-conducteurs actifs aux rayons solaires.

Notre intérêt est porté sur la synthèse des catalyseurs à base des nanoparticules (nanocomposites) et l'application de ces derniers dans la photodégradation catalytique pour dégrader les polluants organiques et les colorants.

Le présent mémoire contient trois chapitres :

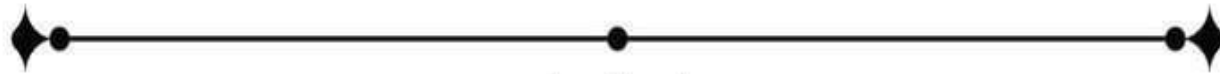
- ❖ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, composée de trois parties, la première partie est un aperçu des nanotechnologies et des nanomatériaux, la deuxième partie porte sur la pollution des eaux, et la troisième partie est une description des différentes techniques de caractérisation : Diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectrophotomètre UV Vis.
- ❖ Le deuxième chapitre comporte l'élaboration des nanoparticules (AgNPs, CdONPs, MnO₂NPs) et nanocomposites (Ag/MnO₂, CdO/MnO₂) par la synthèse verte
- ❖ Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux de cette étude et leurs discussions.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.



Chapitre I

Etude bibliographique



I.1. Nanotechnologie et nanomatériaux

Les nanotechnologies font l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années⁸. Il s'agit d'une science interdisciplinaire qui étudie et exploite des structures à l'échelle nanométrique (<100 nm). Ces dernières années, le domaine de nanoscience se développe rapidement en élaboration des nanoparticules, sûres et respectueuses de l'environnement⁹ et qui peut être utilisées dans une large gamme de produits commerciaux à travers le monde¹⁰. Les nanoparticules (NPs) se caractérisent par une taille moléculaire à l'échelle nanométrique (de 1 à 100 nanomètres) avec une surface spécifique très élevée, cela leur confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes⁸.

I.1.1. Définition d'un nanomatériau

Selon la norme ISO TS 80004-1, les nanomatériaux sont des matériaux qui sont à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire de 1 à 100 nm, ou qui ont une structure interne ou une structure de surface à l'échelle du nanomètre.¹¹ Ces matériaux peuvent se trouver sous différentes dimensions : 0D, 1D, 2D ou 3D¹².

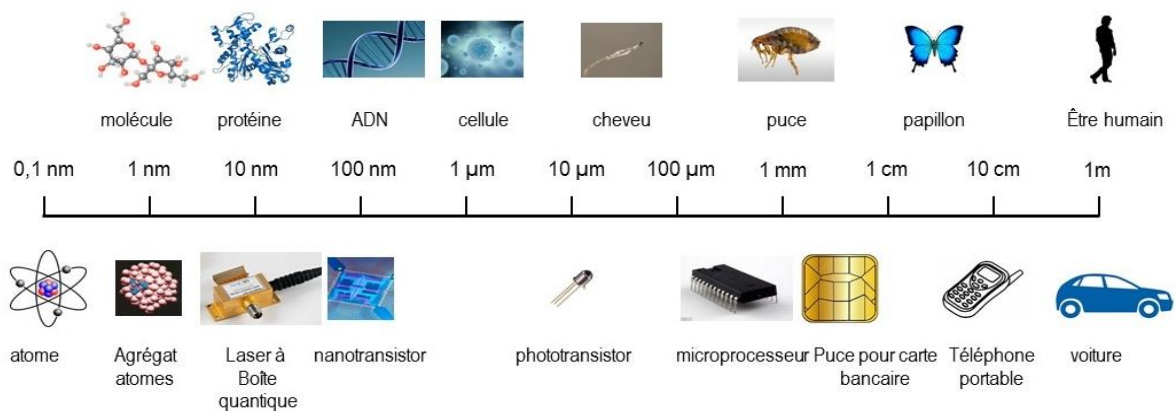


Figure I. 1: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales¹².

I.1.2. Les classes des nanomatériaux

Un nanomatériau peut être classé soit comme un nano-objet ou comme un matériau nanostructuré.

- Les nano-objets** : Sont des matériaux à une, deux ou trois dimensions externes de l'ordre du nanomètre¹³. Parmi ces nano-objets, trois classes peuvent être distinguées: les nanoparticules, les nanofibres/nanotubes, les nanofeuillets⁸.

- b) **Les matériaux nanostructurés** : Les matériaux nanostructurés sont des matériaux avec des structures internes ou de surface à l'échelle nanométrique. Plusieurs familles matériaux nanostructurés peuvent être distinguées, parmi lesquelles : les agrégats et agglomérats, les nanocomposites, les matériaux nanoporeux ⁸.

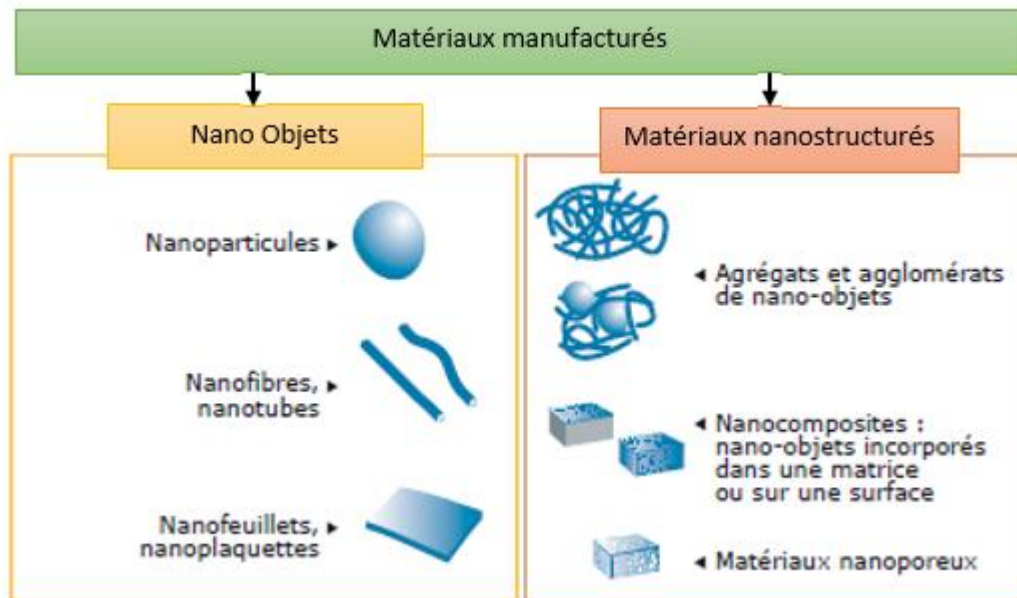


Figure I. 2: Classification des matériaux manufacturés³

I.1.3. Propriétés des nanoparticules

Le passage de la matière macroscopique à l'échelle nanométrique révèle des propriétés inattendues, ses propriétés sont souvent assez différentes pour le même matériau à l'échelle micro ou macro, parmi ses propriétés, on peut citer ¹⁴ :

- Les propriétés structurales** : les nanoparticules ont une grande surface spécifique.
- Les propriétés optiques** : les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau ¹⁵.
- Les propriétés électriques** : Ils ont une grande conductivité électrique, l'ajout des nanoparticules aux matériaux isolants peut modifier leur conductivité électrique.
- Les propriétés mécaniques** : en ce qui concerne les propriétés mécaniques, c'est l'effet de la nanostructure qui se traduit par un phénomène de superplasticité (l'allongement de cuivre nanocristallin), ils sont caractérisés comme des matériaux très résistants et très durs ¹⁶.

- e) **Les propriétés catalytiques** : la taille extrême des nanoparticules, augmente la réactivité des matériaux en raison de leur grande surface et elle influe sur l'activité catalytique ¹⁷.
- f) **Les propriétés thermiques** : Les nanoparticules ont une conductivité thermique élevée. En ajoutant des nanoparticules à d'autres matériaux, nous pouvons améliorer certaines de leurs propriétés avec de faibles fractions volumiques. Comme un exemple, l'ajout de nanoparticules de fer ou de cuivre peut modifier la conductivité thermique. Un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10 % de la conductivité thermique. ¹⁸.

I.1.4. Les nanoparticules utilisées dans cette étude

I.1.4.1 Nanoparticules d'argent AgNPs

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leurs propriétés antibactériennes, antifongiques, et antivirales. Elles ont également une excellente stabilité chimique et thermique ainsi qu'une bonne conductivité électrique ¹⁹, ils sont probablement parmi les nanomatériaux les plus commercialisés.

Les nanoparticules d'argent sont largement utilisées et peuvent être utilisées dans plusieurs domaines, en raison de leurs propriétés importantes :

- Comme agents antimicrobiens pour la purification d'eau,
- Comme catalyseurs dans réactions chimiques telles que l'oxydation du styrène et dans la fabrication des dispositifs électroniques,
- Dans la détection et l'imagerie médicale et biologique, dans les encres, les adhésifs et les pâtes conducteurs. ^{10,20-22}

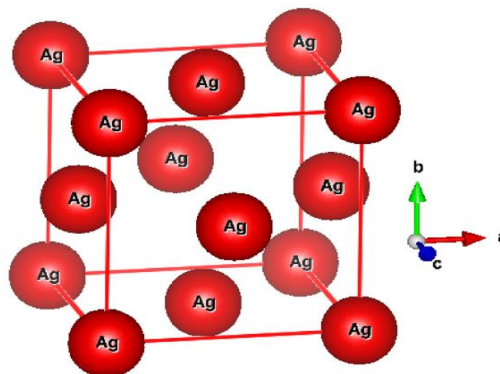


Figure I. 3: Structure cubique de nanoparticule d'argent (AgNPs) ²³

I.1.4.2. Nanoparticules d'oxyde de cadmium (CdONPs)

L'oxyde de cadmium CdO, est un composé inorganique binaire (II-VI) de cadmium et d'oxygène, et est un semi-conducteur de type n (II-IV). Leur propriété physique et chimique unique, les rend utiles dans diverses applications, y compris l'électronique, l'optique et la catalyse. Il peut être trouvé aussi sous forme de cristaux bruns ou rouges ou de poudre amorphe incolore, il existe en différentes morphologies telles que des nano-tiges, des nanocristaux, des nanofils, ou des nanoparticules. Dans une étude récente sur les oxydes, CdO se trouve comme un candidat prometteur, en raison de sa faible bande interdite (2,5 eV) et de sa conductivité élevée^{24,25}.

I.1.4.3. Nanoparticules de dioxyde de manganèse (MnO₂ NPs)

Le dioxyde de manganèse (MnO₂) attire l'attention des chercheurs dans le domaine des nanotechnologies en raison de sa faible toxicité. Les MnO₂NPs sont faciles à préparer et ont une bonne stabilité grâce à laquelle elles ont été appliquées dans divers domaines tels que le stockage d'énergie (condensateur), dans l'oxydation de l'eau (catalyseur), domaine médical comme agent antibactérien et antifongique...etc.^{26, 27}.

I.1.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Les nanomatériaux manufacturés peuvent être synthétisés selon deux approches différentes l'une descendante et l'autre ascendante, utilisant des méthodes physiques, chimiques et biologiques²⁸.

a) La technique ascendante « Botton-up » :

Cette technique consiste à l'assemblage des composants à l'échelle atomique et moléculaire, afin de créer un produit à grande échelle.

b) La technique descendante « Top-down » :

Cette technique regroupe les méthodes de production de nanoparticules, à partir de matériaux en vrac.

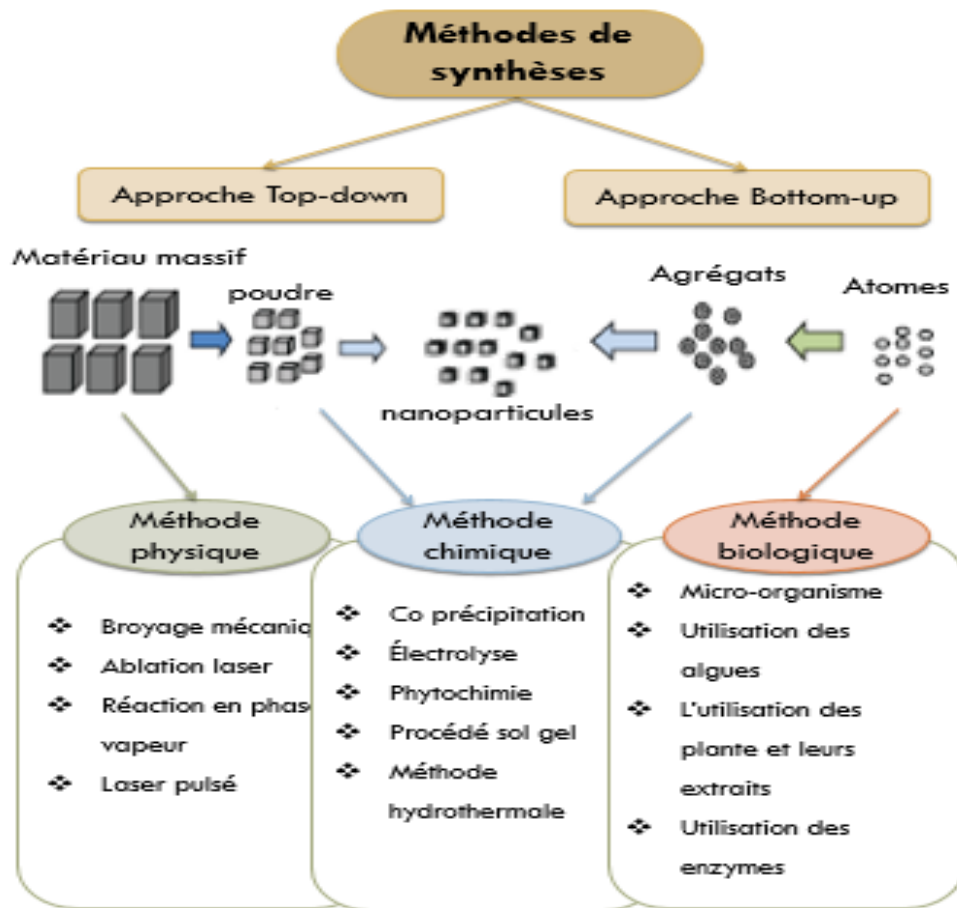


Figure I. 4 : Les différentes méthodes de synthèse des nanomatériaux ²⁹

I.1.6. Applications des nanoparticules

Les nanoparticules ont une large gamme d'applications car ils ont un rapport surface/volume élevé, une taille nanométrique, et des propriétés physico-chimiques différentes à celle d'un matériau brut. Le tableau suivant montre quelques exemples d'applications des nanoparticules :

Tableau I. 1: Exemples de champs d'application en fonction du type de nanoparticule ³⁰.

	Champ d'application	Type de nanoparticule	Propriétés/Fonctionnalités
Environn	Agent de dépollution des eaux usées et des sols	Argent, Dioxyde de titane, Oxyde de fer.	Dégradation / adsorption des contaminant

	Membrane céramique (filtration des liquides et des gaz)	Oxyde de cadmium Dioxyde de zirconium	Limitation de l'utilisation de produits toxiques lors de la fabrication
Energie	Batterie	Nanotube Noire de carbone	Conductivité
	Eclairage	Quantum dot	Rendement et rendu le l'éclairage
Textile	Habillement	Argent Argile Cyclodextrine	Antibactérien, pigment Anti odeur Résistance mécanique, retardateur de flamme
Cosmétique	crèmes solaires, laques Peintures	NPs dioxyde de titane	Résistance aux UV

I.2. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est définie comme une modification de la nature, de la qualité et des caractéristiques de l'eau qui la rend inutilisable en raison de la présence de corps étrangers ou de contaminants. En d'autres termes, tout ce qui est ajouté à l'eau au-delà de sa capacité à se décomposer est de la pollution.³¹ D'autre part, la principale source de présence de contaminants qui polluent l'eau sont les actions humaines.

I.2.1. Source de pollution des eaux

La pollution de l'eau provient de diverses sources, y compris les activités humaines et les phénomènes naturels. Voici quelques exemples de sources de pollution.³²⁻³⁴ :

- a) **Pollution ponctuelle** : ce type de pollution provient d'une source unique, comme les stations d'épuration des eaux usées et les systèmes d'égouts.
- b) **Pollution non ponctuelle** : ce type de pollution provient de multiples sources, comme le ruissellement industriel.
- c) **Activités industrielles** : les procédés industriels peuvent libérer des produits chimiques toxiques dans l'environnement, ce qui peut contaminer le sol et l'eau.
- d) **Activités agricoles** : l'utilisation des pesticides et d'engrais dans l'agriculture peut contribuer à la pollution. Ces substances, par le biais du cycle de l'eau, s'infiltrent ou ruissellent polluant les milieux aquatiques.

- e) **Phénomènes naturels** : les événements naturels tels que les éruptions volcaniques, et les tempêtes de poussière peuvent également contribuer à la pollution.

I.2.2. Types de pollution des eaux

Il existe différents types de pollution selon la source de pollution, qui peut être physique, chimique ou biologique. ³².

- a) **Pollution chimique** : Elle est causée par la présence de produits chimiques toxiques dans l'eau, tels que le mercure, le plomb ou le cadmium ³⁵.
- b) **Pollution biologique** : Il est causé par la présence de bactéries, de virus ou de parasites dans l'eau qui causent des maladies chez les humains et les animaux ³⁶.
- c) **Pollution thermique** : Elle est causée par le rejet d'eau chaude dans les rivières et les mers, qui perturbe les écosystèmes aquatiques ³⁷.
- d) **Pollution physique** : Pollution due à l'entraînement de sable fin, de limon, d'argile, de petits éléments minéraux en suspension lors de fortes pluies ou d'inondations importantes. Ces objets peuvent mettre en danger la faune et les écosystèmes aquatiques ³⁸.
- e) **Pollution organique** : La pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par les polluants carbonés, comme la matière organique (lisier, boues d'épuration, etc.), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou encore les dioxines. Les effets des polluants organiques sont très variables selon leur nature de ces polluants, , certains peuvent être biodégradables et d'autres persistants ³⁹.

Le tableau (I.2) suivant montre quelques polluants et leurs effets sur l'environnement et la santé.

Tableau I. 2: Polluants et leurs effets sur l'homme et l'environnement.

Polluants	Effets environnementaux	Effets sanitaires
Les matières en suspension	Eaux plus troubles : perturbe la photosynthèse et la respiration des poissons	Transporte les polluants ce qui augmente les risques d'absorption de substances toxiques par l'organisme

Pollution organique	Stimulation de la production végétale et accumulation de boues, Faiblement biodégradable	Favorise le développement d'organismes pathogènes pour l'homme
Métaux	Non biodégradables et bioaccumulables	Troubles respiratoires, digestifs nerveux ou cutanés. Certain métaux telles que l'arsenic , le Nickel et le chrome sont considérés comme cancérigène.
Les pesticides	Substances très dangereuses pour les milieux aquatiques Polluants organiques persistants S'adsorbent sur les matières en suspension	Effets cancérigènes

I.2.3. Procédés de traitement des polluants en milieu aqueux

Les procédés de traitement appliqués dans la dépollution des eaux usés, sont des méthodes pour le but d'éliminer, dégrader ou réduire les contaminants présents dans l'eau. Ces méthodes de dépollution peuvent être classé en plusieurs catégories notamment :

- Des méthodes physiques telles que la filtration par membrane, adsorption (charbon actif),
- Des méthodes physicochimique coagulation –floculation,
- Des méthodes de traitement chimique telles que les procédés d'oxydation avancés (POA) ⁴⁰.

I.2.4. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (POA) restent les plus fréquemment utilisés. Ils sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques.

Les POA sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive, les principaux procédés de production du radical hydroxyle sont présentés dans la figure ci-dessous ³⁹.

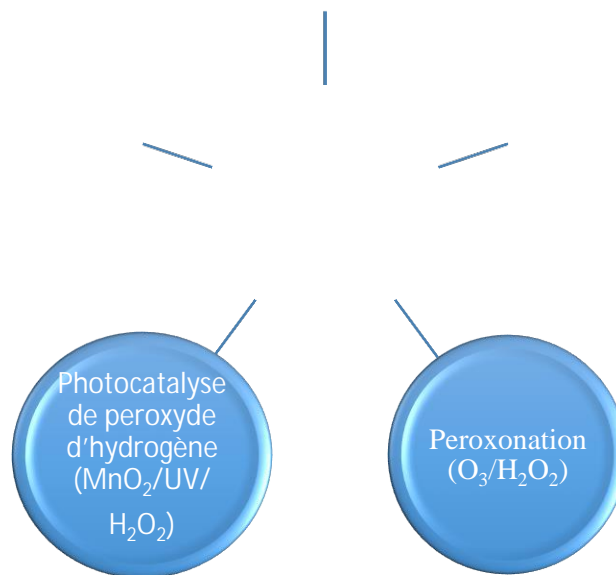


Figure I. 5: Les principaux source de production d'hydroxyle radicalaire ³⁹

I.3. La photocatalyse

Une quantité remarquable des polluants organiques a été constaté dans les sources des eaux et aussi des eaux usées dans plusieurs régions dans le monde, en raison de l'augmentation de la population mondiale d'une part et du développement industriel et agricole d'autre part. Les eaux usées contaminées par une forte concentration des polluants pourraient être traitées par des différents procédés de traitement tel que la photocatalyse⁴¹. La dégradation photocatalytique est l'une des techniques les plus crédibles pour éliminer certains polluants accumuler dans les eaux usées, en raison de sa réaction rapide, de sa faisabilité économique et de son respect de l'environnement ⁴².

La photocatalyse est considérée comme l'un des processus d'oxydation avancée (POA) a progressé rapidement depuis la découverte de la réaction photoélectrochimique de séparation de l'eau à l'aide de semi-conducteurs par Fujishima et Honda en 1972 ⁴¹. Ainsi que le traitement des eaux par photocatalyse est un domaine très exploré ⁴³.

I.3.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_c-E_v), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c) en créant des lacunes électroniques, communément appelées trous⁴⁴.

L'efficacité de la dégradation photochimique est peut-être considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes, car ils ont une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des polluants et des colorants. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficients en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde³⁹.

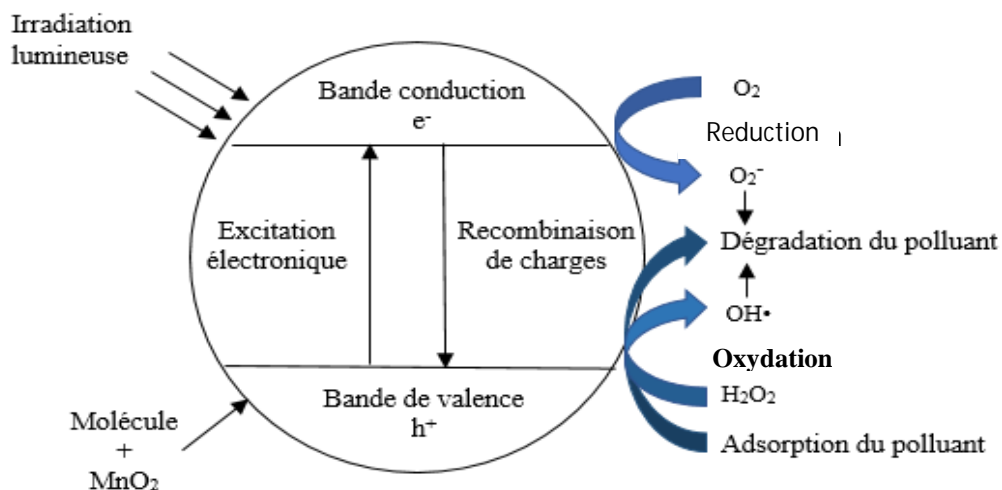


Figure I. 6: Schéma de principe de la photocatalyse³¹

I.3.2. Facteurs influençant la photodégradation hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont⁴⁵ :

- ✓ La concentration en catalyseur.
- ✓ La concentration initiale du polluant organique.
- ✓ Le pH de milieu aqueux
- ✓ Le flux lumineux
- ✓ La structure cristalline de catalyseur
- ✓ La taille des particules
- ✓ La température

I.3.3. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

a) Les avantages :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer ^{46,47} :

- ✓ L'avantage le plus important de la photocatalyse est sa capacité de minéraliser une très large gamme de composés organiques.
- ✓ La réaction photocatalytique est activée par irradiation de la lumière et peut se produire à température ambiante et pression atmosphérique.
- ✓ La photocatalyse a un effet bactéricide.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

a) Les inconvénients :

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients majeurs. Comme indiqué précédemment, dans certains cas le photocatalyseur est seulement activé par irradiation UV, ce qui limite l'efficacité de cette technique dans le visible. La recombinaison de charge photogénérée entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur, peut également diminuer l'efficacité du processus ⁴⁵.

I.4. Techniques de caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules synthétiques nécessite souvent différentes techniques en général : Spectroscopie UV-Visible, Diffraction des rayons X (DRX), ces techniques sont décrites dans les paragraphes ci-dessous ⁴⁸.

I.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour caractériser la structure des matériaux et identifier la nature des produits cristallisés, ainsi pour que puisse d'identifier les matériaux inconnus. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les natures cristallines (monocristallines, polycristallines, amorphes) lorsqu'elle est appliquée à des milieux cristallins avec des arrangements périodiques ordonnés. La phase cristalline présente peut-être facilement identifiée par comparaison avec une base de données de plus de 69 500 composés répertoriés JCPDS. Il peut également déterminer plusieurs paramètres structuraux, tels que les paramètres de maille, les positions cristallines des atomes, la taille et l'orientation des cristallites qui composent le matériau, les défauts ¹⁴.

I.4.1.1. Le principe de DRX

Le principe de cette méthode de caractérisation est basé sur le rayonnement d'un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) et parallèle bombarde l'échantillon à analyser, par suite un faisceau diffracté va détecter par un détecteur ; lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. Les pics de diffraction ce sont les directions ou en les interactions constructives, peuvent être montrées par la loi de Bragg suivantes ⁴ :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Où:

λ : est la longueur d'onde utilisée.

θ : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg).

n : est l'ordre de la diffraction.

d : la distance inter réticulaire.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ ⁴⁹.

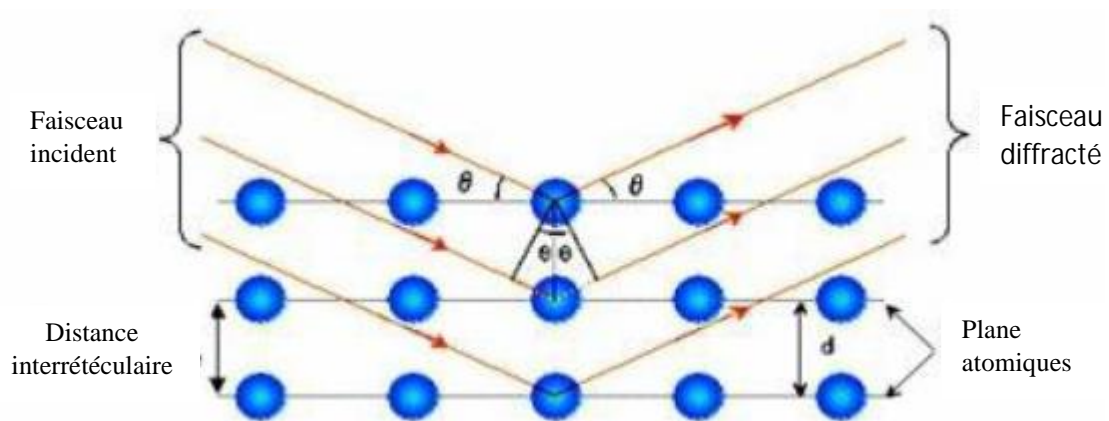


Figure I. 7: Schéma illustrant la loi de Bragg¹⁴.

I.4.1.2. Calcul de la taille cristalline des particules selon Debye-Scherrer

La méthode de Debye-Scherrer est une technique de diffraction des rayons X utilisée pour déterminer et calculer la taille cristalline des particules dans un matériau. Elle est basée sur le principe de la diffraction des rayons X par les plans cristallins d'un matériau.

Il est possible de calculer la taille des particules en utilisant l'équation de Scherrer :

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

Où : L est la taille de la particule,

K est une constante (généralement 0,9),

λ est la longueur d'onde des rayons X,

β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,

θ est l'angle de diffraction.

Cependant, cette méthode ne donne qu'une estimation approximative de la taille moyenne des particules dans un échantillon donné ¹⁴.

I.4.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive, qui donne des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé, comme la transmission et l'absorption de la lumière, et l'estimation du gap optique.

I.4.2.1. Principe

Le principe de cette méthode est basé sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental vers un l'état excité, tout ça, se fait en raison de l'excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV- visible et proche IR). On parle des transitions électroniques dans une molécule, dans la région de l'ultraviolet et du visible.

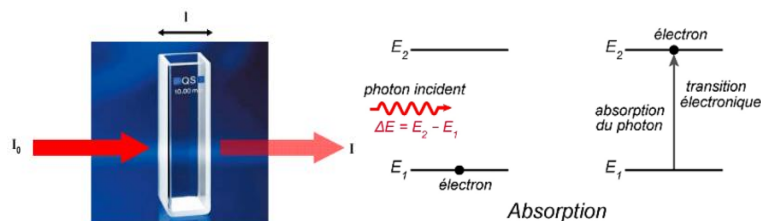


Figure I. 8: Schéma d'une absorption⁵⁴.

I.4.2.2. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle, d'une part, à sa concentration, et d'autre part, à la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution.

$$A = \epsilon l C \quad (3)$$

A : L'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ .

C : La concentration de la solution (en mol/l).

ϵ : coefficient d'extinction molaire de la solution. C'est la capacité de cette solution à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ (en mol⁻¹.L.cm⁻¹).

l : La longueur du trajet optique (en cm).

I.4.2.3. Energie de gap et diagramme de Tauc

L'énergie de gap est l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron d'un état fondamental à un état excité dans un matériau⁵⁵. Cela se produit généralement dans les semi-conducteurs, où l'énergie de gap est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Lorsqu'un photon d'une énergie suffisante frappe le matériau, il peut exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi un courant électrique⁵⁶ comme indiquant dans la figure suivante :

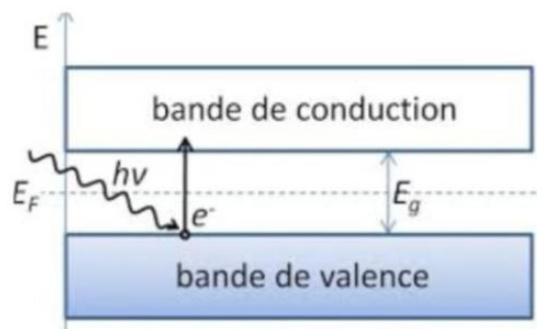


Figure I. 9: schéma d'excitation d'un électron et énergie de gap d'un semi-conducteur.

Le diagramme de Tauc est utilisé pour déterminer le type de bande interdite d'un matériau, c'est un graphique qui représente la relation entre l'absorption optique et l'énergie des photons dans un matériau, avec une zone plate qui correspond à la bande interdite du matériau.

La relation de Tauc : $(\alpha h\nu)^n = C \times (h\nu - E_g)$ (4)

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, C 'est la constante de proportionnalité, E_g est l'énergie de la bande interdite, et $n = \frac{1}{2}$ ou 2 pour la bande interdite directe et indirecte, respectivement⁵⁷

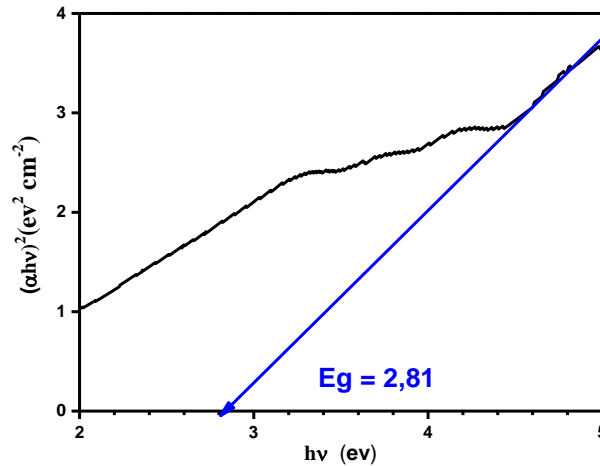


Figure I. 10: Exemple d'un diagramme de Tauc (AgNPs)

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à la bibliographie générale, nous avons cité certaines définitions qu'il est nécessaire de les connaître avant d'entreprendre notre étude. Un aperçu général sur la nanotechnologie et nanomatériaux (définition, propriétés, méthodes de synthèse et leurs applications). En deuxième partie, un aperçu sur la pollution des eaux, sources, type, et procédés de traitement des polluants en milieu aqueux, par un aperçu sur la photodégradation catalytique qui est un procédé d'oxydation faisant appel à des espèces oxydantes très réactives qui réagissent avec le polluant organique à la surface d'un catalyseur (nanomatériaux). A la fin de ce chapitre, nous présentons quelques techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés des nanostructures (UV Visible, DRX).



Chapitre II
Expérimentale



II.1 Introduction

La synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable dans la recherche ces dernières années, car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules telle que l'Argent (Ag), l'Oxyde de Cadmium (CdO) et l'oxyde de magnésium 'MnO₂ en utilisant une solution aqueuse d'extrait de deux plantes fusain japonicus et Thuya de berbérie en tant que bioréducteur, ainsi l'utilisation de ces derniers à la synthèse des nano composites binaires tel que le Ag/MnO₂ et CdO/MnO₂.

II.2 Matériels et produits

II.2.1 Matériels et produits chimique :

Tableau II. 1: Matériels et appareillages utilisée

Verrerie	Appareillages
<ul style="list-style-type: none"> - Béchers - Eprouvettes graduées - Burette - Verre de montre - Pipette - Mortier - Papier filtre - Machine de broyage - Erlenmeyer - Balance - Barreau magnétique - Papier ph - Papier filtre - Buchner - Fiole à vide - Tubes à essai - Cuves de spectromètre 	<ul style="list-style-type: none"> - Plaque chauffante et agitateur magnétique - Ultrason « VWR. Ultrasonic Cleaner » d'une puissance de 45 KHz - Ampoule 12 V (irradiation lumineuse) - Spectromètre UV Visible pour mesurer l'absorbance. - Balance pour mesurer les masses - Diffraction des rayons x DRX - Spectromètre FTIR (pour effectuer l'analyse des fonctions chimiques) - Centrifugeuse - Etuve « KOTTERMANN2712 ».

Tableau II. 2: Produits chimiques utilisée

Nom de produit	Composition chimique	Masse molaire g/mol	Marque
Nitrate d'argent (silver nitrate)	AgNO ₃ avec une 99% de pureté	169.87	RECTAPUR™
Chloroforme Trichloromethane	CHCl ₃	119.39	SIGMA-ALDRICH
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158.033	Pr Panreac
Fluorène 98-100%	C ₁₃ H ₁₀	166.22	LABOSI
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128.17	MERCK ; Entzundlich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	
Acétate de cadmium dihydrate	C ₄ H ₆ CdO ₄ * 2 H ₂ O	266.5	Sigma Aldrich
Ethanol 96%	C ₂ H ₆ O	46	VWR DH CHEMICALS
Peroxyde d'hydrogène (30% dans l'eau)	H ₂ O ₂		SIALCHIM
Bleu de bromophénol	C ₁₉ H ₁₀ Br ₄ O ₅ S	669,961	SIGMA-ALDRICH
Violet de méthyle	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃	407,986	SIGMA-ALDRICH

II.2.2 Matériels biologiques

II.2.2.1 La plante d'*Euonymus japonicus* (fusain du japon)

Euonymus japonicus, le fusain japonais, ou encore appelée le fusain vert est un arbuste au feuillage persistant de la famille des Céléstracées. Originnaire du Japon, l'espèce naturelle se développe en zone ouverte en bordure de bois, sur les pentes, ou en régions maritimes. Elle est considérée comme un arbuste décoratif vivace très prisé des architectes paysagistes, car elle est énormément sollicitée en tant que haie dans les jardins et les parcs publics, du fait de son feuillage persistant. Le fusain du Japon résiste superbement à la pollution urbaine et aux

caprices climatiques il peut être cultivé dans les régions plus froides puisqu'il est rustique jusqu'à -15°C ^{58,59}.



Figure II. 1: Plante d'Euonymus japonicus (Fusain du japon)

Tableau II.3 : Récapitulative sur les caractéristiques de fusain japon

Genre	Euonymus
Espèce	Euonymus japonicus
Nom en français	Fusain du japon, fusain vert
Famille	Celastraceae (famille mixte)
Origine	Japon
Couleur de fleur	blanc verdâtre
Couleur de feuillage	Vert, jaune
Type de feuillage	Persistant
Hauteur	3m – 4m
Largeur	3m – 4m
Exposition	Soleil, mi-ombre
Type de sol	Sol drainé du PH neutre
Utilisation en jardin	Massif, haie, bord de mer, isolé, alignement

II.2.2.2 Plante de Thuya de berbérie (Tetraclinis articulata)

Les plantes aromatiques et médicinales jouent un rôle économique considérable dans le secteur des industries de l'agroalimentaire de la parfumerie des cosmétiques et de la pharmacie. Parmi les plantes Médicinales on cite le thuya de berbérie (Tetraclinis articulata)



Figure II. 2: La plante de Thuya de berbérie (*Tetraclinis articulata*)

Est une espèce résineuse, thermo xérophile, de la famille des Cupressacées⁶⁰ présente plusieurs activités biologiques, notamment : antibactériens, antifongiques et antioxydants⁶¹ constitue un élément important dans la végétation forestière nord-africaine. Cette essence forestière présente une grande diversité en Algérie mais rarement ou peu valorisée (écologiquement, économiquement et surtout génétiquement) ⁶⁰.

Caractéristiques de Le Thuya de berbérie

Le thuya est un résineux à feuillage léger et persistant, son fruit est un cône d'allure cubique s'ouvrant par quatre valves sous l'effet de la chaleur, libérant ainsi six graines ailées, elle fleurit en automne (octobre) et fructifie l'été suivant (juin, juillet). Cette fructification démarre vers l'âge de 15 ans et se poursuit jusqu'à un âge très avancé ⁶².

Tableau II. 4: Les caractéristiques de Thuya berbérie⁶³

Genre	Tetraclinis
Espèce	Tetraclinis articulata
Famille	Cupressacées
Zone	Méditerranéen, Zones chaudes
Fleurs	Les fleurs monoïques, de couleur brune
Type de feuillage	Persistant
Hauteur	6/15m
Largeur	0.5m
Exposition	Soleil
Type de sol	Sol drainé
Utilisation	Bois, Désertification, Érosion, Isolé, Jardin à faible maintenance, Jardinerie.

II.3 Les synthèses des nanoparticules

II.3.1 Biosynthèse des nanoparticules d'argent par extrait de fusain

II.3.1.1 Préparation de l'extrait de la plante

Les étapes de cette préparation sont les suivant (figure II.3) :

- Récolte des feuilles de la plante *Euonymus japonicus* (fusain japonais)
- Rinçage des feuilles avec l'eau de robinet après avec l'eau distiller ; séchage pendant la (3 à 4 jours)
- Broyage avec une machine électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre
- Macération : Mélanger 24g de la poudre préparée avec 250ml d'eau distiller et mettre sur le chauffage 70°C avec agitation pendant 1h
- Refroidir et filtrer le mélange par papier filtre
- Récupéré et stocké l'extrait (150 ml) à température ambiante jusqu'à une nouvelle utilisation.



Figure II. 3: Les étapes de préparation d'extrait de la plante de *Euonymus japonicus*

II.3.1.2 Synthèse des nanoparticules d'argent

Dans cette partie de synthèse par la coprécipitation des nanoparticules d'argent (Ag) on a procédé deux méthodes de synthèse différent, une synthèse assistée par agitation (G-Ag) et une synthèse assistée par l'ultrason avec une puissance de 45 KHz (G-UI-Ag).

Après la préparation de la solution d'AgNO₃ (0.05M), nous avons préparé les quatre types des AgNPs par différent modes de dosages :

- **G-Ag** : un volume de 50 ml d'extrait végétal a été ajouté goutte à goutte à 200 ml de solution de nitrate d'argent (0,05 M) sous agitation mécanique et chauffage à 75 °C. la synthèse a été assistée par agitation et chauffage de l'argent nanoparticules (G-Ag).
- **G-Ag UI 1** un volume de 50 ml d'extrait végétal a été versé goutte à goutte dans une solution de 200 ml de nitrate d'argent (0,05 M), sous l'effet d'une sonication dans un bain à ultrasons pendant 1 h 30 min (synthèse assisté par ultrason des nanoparticules d'argent (G-AgUI1)).
- **G-Ag UI 2** : ajouter 12,5 ml d'extrait à une solution de nitrate d'argent 0,05 M; 100ml d'eau distillée sous agitation ultrasons pendant 1 heure (synthèse assistée par ultrasons de nanoparticules d'argent (G-AgUI2)).
- **G-Ag UI 3** : verser goutte à goutte 50ml d'extrait dans une solution de nitrate d'argent 0.05M; 100ml d'eau distiller avec agitation dans ultrason pendant 1 heure (synthèse assisté par ultrason des nanoparticules d'argent (G-AgUI3)).

Nous avons observé que la couleur de la solution virait au brun avec un précipité, ce qui est indicatif de la formation de nanoparticules d'argent, suivi d'un séchage de la solution à 80°C (pendant 3 jours), Le précipité obtenu a été soumis à une étape de calcination à 450°C pendant 3h.

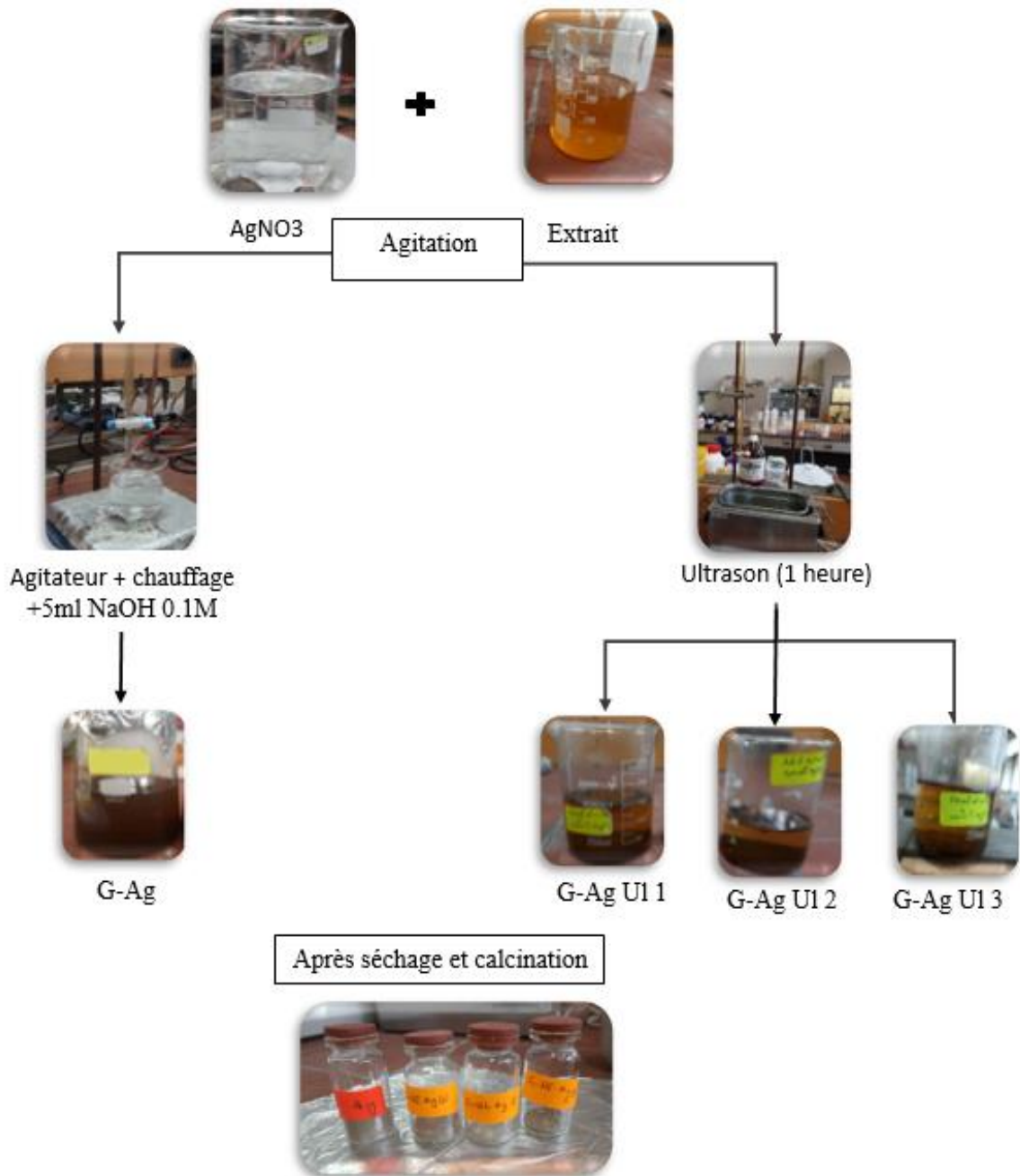


Figure II. 4: Synthèse de nanoparticules d'argent AgNPs par différents procédés

II.3.2 Biosynthèse des nanoparticules de CdO par extrait de la plante de Thuya de berbérie

II.3.2.1 Préparation d'extrait de Thuya

Les feuilles de cette plante ont été récoltées par le service de protection des forêts de la wilaya de Tiaret.

Pour la préparation de la poudre de plante de Thuya de berbérie on suit les mêmes étapes précédentes pour la plante *Euonymus japonicus* (rinçage, séchage, broyage).

Pour préparer la solution d'extrait; Nous avons pesé 30g de poudre de plante, mis dans 250ml d'eau distillée, chauffé et agité pendant 1 heure, obtenu un liquide visqueux, passé dans une centrifugeuse pour séparer les deux phases et recueilli l'extrait.

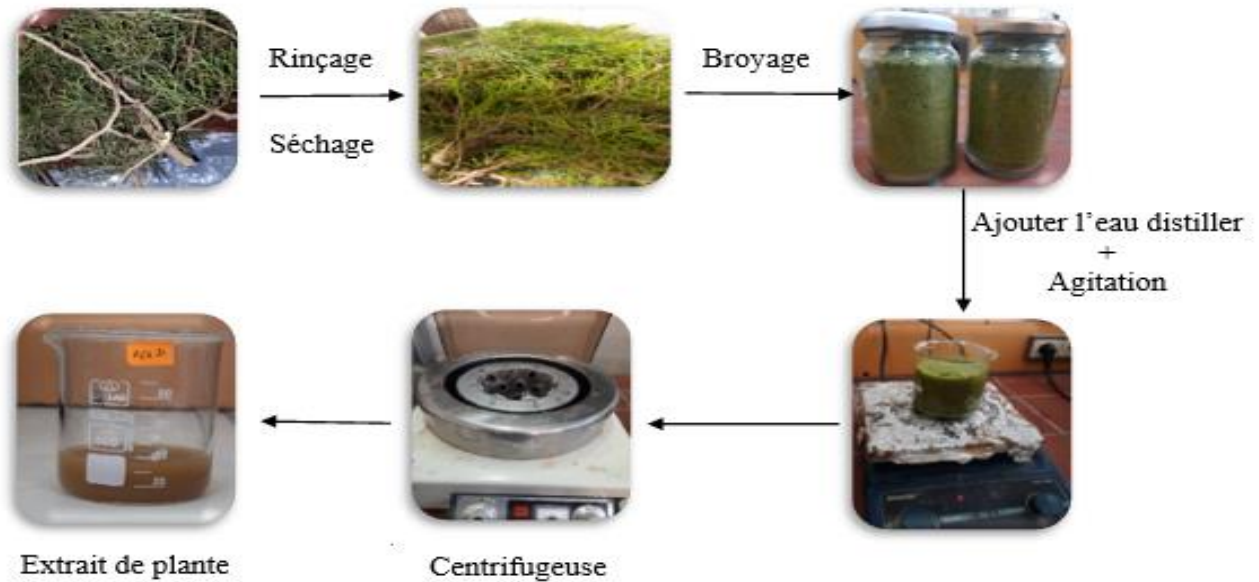


Figure II. 5: Préparation de l'extrait de la plante de Thuya de berbérie

II.3.2.2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cadmium (CdONPs)

On fait préparer la solution d'acétate de cadmium, par le dissoudre d'une quantité de 2g d'acétate de cadmium di-hydrate dans un volume de 200ml d'eau distiller. Ensuite on le fait ajouter un volume d'extrait de plante goutte à goutte sous agitation (agitation et chauffage 60°C ; pH= 6 ; agitation dans ultrason 1h) a la solution d'acétate de cadmium. La solution obtenue est de couleur marron suivi par un séchage à 120°C pendant 24h jusqu'à avoir d'un précipite solide sec. la cristallisation de ce dernier se fait par calcination à une température de 400°C pendant 2 heures.

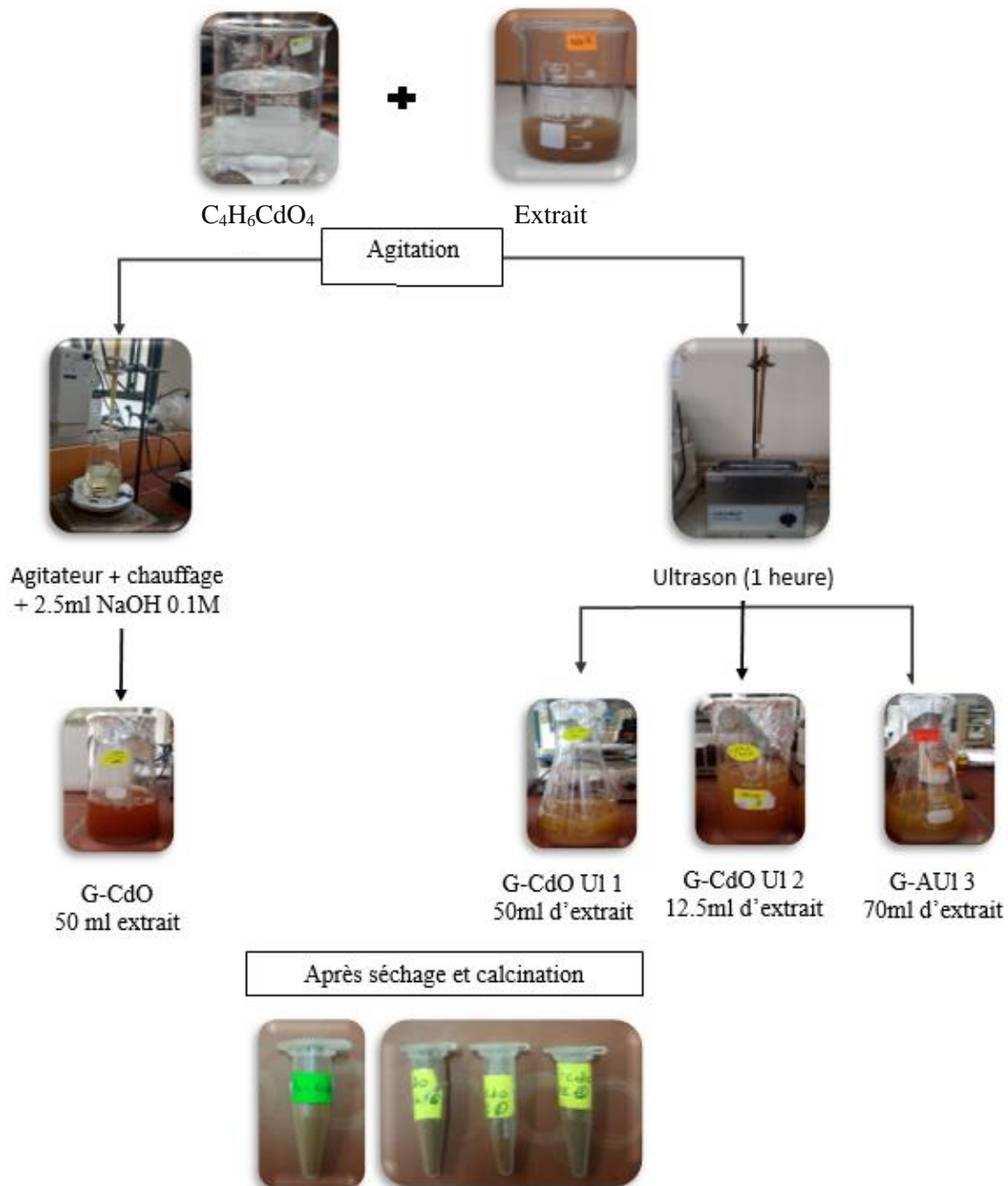


Figure II. 6: Synthèse des nanoparticules de CdO via deux méthodes différentes

II.3.3 Biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de magnésium (MnO_2 NPs)

Nous avons synthétisé deux types de nanoparticules de MnO_2 en utilisant les deux extraits des plantes *Fusain japonicus* (P_1) et *Thuya d'Algérie* (P_2) pour obtenir $NPsP_1-MnO_2$ P_1 ; $NPsP_2-MnO_2$, respectivement, tout en suivant les étapes ci-dessous :

- Dissoudre une quantité de 0.5 g de $KMnO_4$ dans un volume de 200ml d'eau distiller
- Ajouter 50ml d'extrait à la solution goutte à goutte avec agitation 1 heure dans ultrason, nous remarquons un changement de couleur de mélange de violet à marron.

- c) Sécher le produit à 120°C pendant 24 heures
- d) Faire la calcination 450°C 2 heure

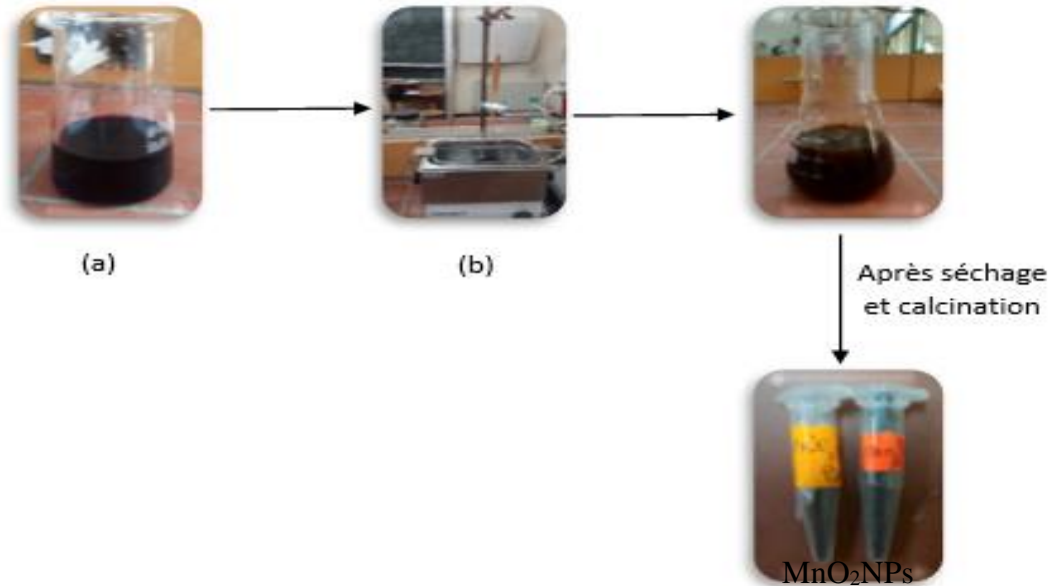


Figure II. 7: Schéma de synthèse des nanoparticules MnO₂

II.3.4 Synthèse des nano-composites Ag/MnO₂ et CdO/MnO₂

Les nanocomposites sont synthétisés selon les travaux d'Arcy ⁶⁴ avec quelque modification.

Nous avons procédé la synthèse des nanocomposites de G-ul-Ag/MnO₂ et G-ul-Cdo/MnO₂ avec deux proportions différentes (50 : 50) et (10: 90) dissous dans un solvant organique (chloroforme) sous l'agitation assistée par l'ultra-son de puissance de 45 khz.

II.3.5 Procédure de la photocatalyse des polluants organiques

Dans cette section, les nanocomposites CdO/MnO₂ et Ag/MnO₂ synthétisés ont été utilisés comme catalyseurs pour la dégradation optique des polluants organiques et des colorants dans l'eau, respectivement. Des expériences de dégradation photocatalytique ont été réalisées à l'aide d'un photoréacteur de 200 ml, en l'absence et en présence de sources d'irradiation de lumière visible.

II.3.5.1 La photocatalyse des HAPs

Dans la photocatalyse des polluants organiques, nous avons étudié la photodégradation de 2 polluants organiques (HAPs) dissous dans de l'eau/éthanol, nous avons utilisé les

nanoparticules (CdO/MnO₂), pour évaluer l'effet de ces derniers à sur la dégradation des polluants ciblés durant une période de 180 min. La figure II.8 suivante représente en détails le processus de dégradation :

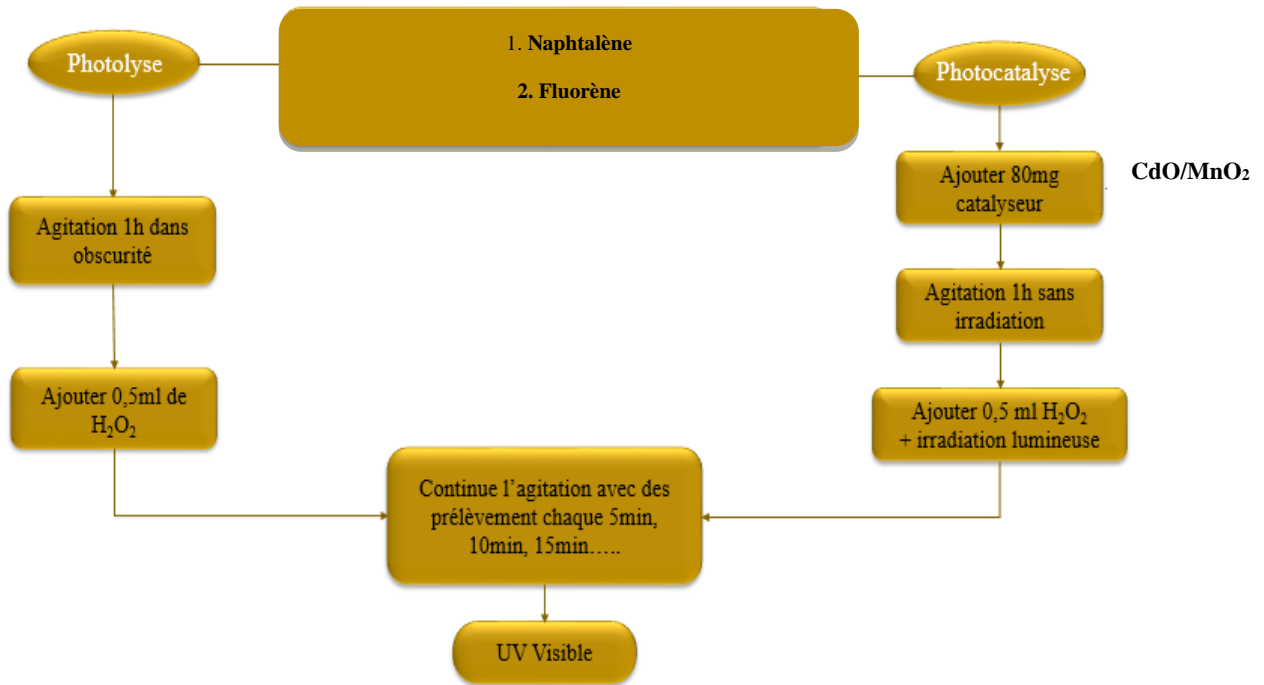


Figure II. 8: Schéma de protocole de photolyse et photocalyse des polluants organiques dans l'eau

II.3.5.2 La photocatalyse des colorants

La figure (II.9) ci-dessus montre le processus mis en jeu de photodégradation de deux colorants organiques (bleu de bromophénol et violet de méthyle (1mg/100ml)) utilisant 70 mg de catalyseur Ag/MnO₂. Les expériences ont été réalisées en deux étapes, sous l'obscurité et sous irradiation à la lumière visible, pour évaluer l'effet de ces catalyseurs sur la dégradation du colorant sur une période d'irradiation de 180 min.

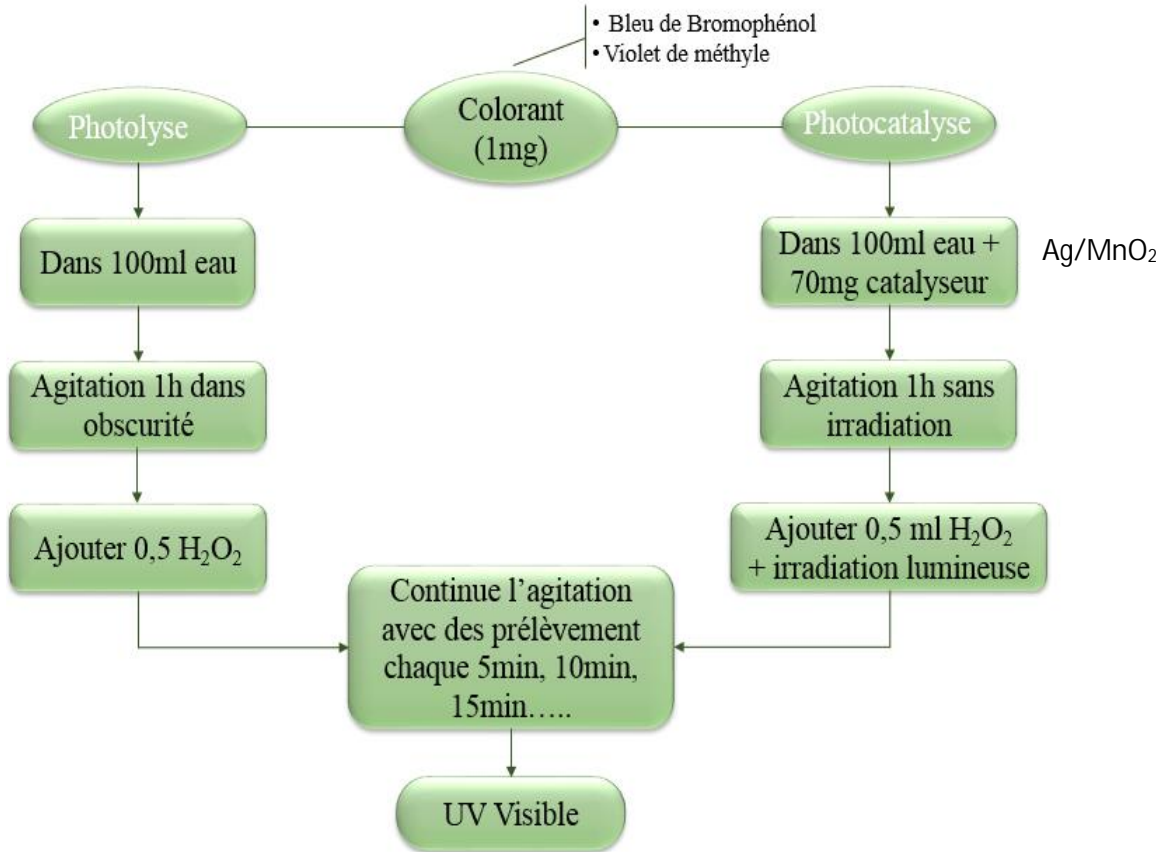
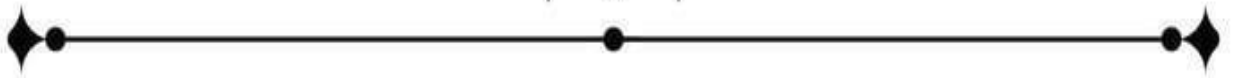


Figure II. 9: Schéma de photodégradation des colorants dans l'eau

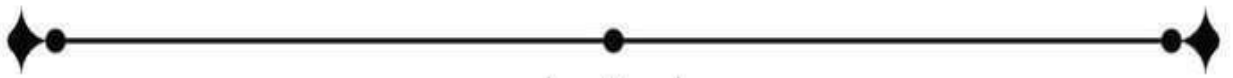
II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué les techniques expérimentales qui ont permis de synthétiser des nanomatériaux par synthèse verte et leur application dans la photodégradation de polluants organiques tels que les HAPs et les colorants organiques dans l'eau. Nous avons également détaillé les procédures expérimentales, l'équipement, les matériaux et les réactifs utilisés pour préparer les solutions.



Chapitre III

Résultats et discussions



III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des travaux expérimentaux réalisés au cours de cette étude, nous avons débuté par la biosynthèse et la caractérisation des différentes nanostructures (G-Ag ; P₁-G-MnO₂ ; Ag/MnO₂ ; G-CdO ; P₂-G-MnO₂, CdO/MnO₂). Par la suite, nous avons étudié l'activité photocatalytique de CdO/MnO₂ dans la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et l'activité photocatalytique de Ag/MnO₂ dans la dégradation des colorants organiques (anionique et cationique), sous l'effet d'irradiation LED (visible).

III.2 Rendement des nanoparticules synthétisées

Tableau III. 1 : Rendement de synthèse des NPs via les deux méthodes de synthèse.

Nanoparticules	Chauffage et agitation	Ultrason		
		UI 1 (50 ml)	UI 2 (25 ml)	UI 3 (12.5 ml)
Ag NPs	57%	98%	64%,	10%,
CdO NPs	58%	52%	50%,	4%

Les nanoparticules d'argent (G-Ag NPs) et d'oxyde de cadmium (G-CdO NPs) ont été synthétisées par deux méthodes différentes, la première méthode était la synthèse assistée par agitation et chauffage, la deuxième méthode est la synthèse assistée par ultrasons en faisant varier le volume d'extraits de plantes (12,5, 25 et 50 ml)(Tableau III- 1). On constate que le rendement de synthèse des nanoparticules d'oxyde de cadmium est comparable à celui obtenu par les méthodes de chauffage et d'agitation (58% et 52%). Cependant, les performances obtenues par le procédé assisté par ultrasons (98%) par rapport à la méthode traditionnelle (57%) dans le cas des nanoparticules d'argent.

III.3 Caractérisations des nanostructures

III.3.1 Propriétés optique (analyse par UV-Vis)

Les données des spectres de UV-visible des nanomatériaux (G-Ag ; P₁-G-MnO₂ ; G-Ag/MnO₂) obtenus dans le domaine (200-800 nm) ont été utilisé pour tracer les courbes de TAUC (basé sur la loi de Tauc) qui sont illustrées sur les figure (III.1 et III.2).

Les courbes de Tauc, permettent de déterminer la band directe de gap (E_g) qui correspond l'intersection de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe $h\nu$ (figure (III.1 et III.2)). Les valeurs de la band de gap E_g de G-Ag et G-MnO₂ sont 2.81 et 4.82 eV, respectivement, qui sont similaires pour les mêmes valeurs de E_g dans le cas de ces nanomatériaux synthétisés par voie chimique. Par contre, la valeur d' E_g de nanocomposite Ag/MnO₂ est de 3,87 eV qui représente une valeur d'énergie comprise entre les deux valeurs précédentes.

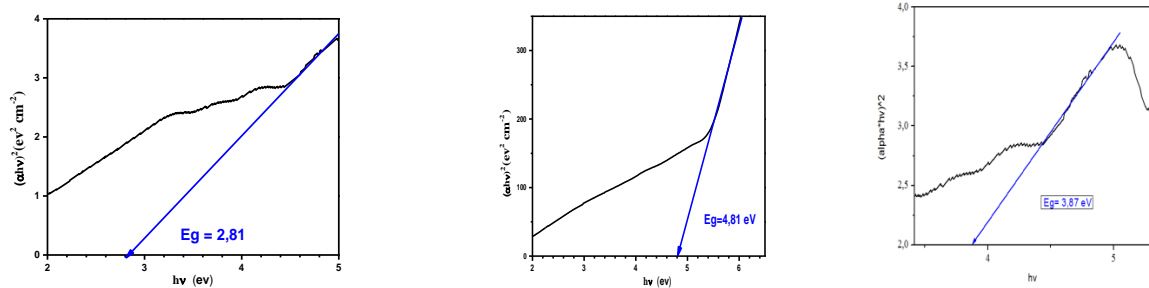


Figure III. 1 : Détermination du gap optique utilisant la loi de Tauc pour G-Ag ; P₁-G-MnO₂ ; Ag/MnO₂.

De même, et d'après les courbes de Tauc (figure III.2), nous avons trouvé que les valeurs de l'énergie du gap (E_g) pour CdO et MnO₂ et CdO/MnO₂ sont égales 3.23, 4.06 et 4.86 eV, respectivement.

D'après les résultats d'UV obtenues, nous remarquons que tous les matériaux sont des semi-conducteurs et que les valeurs de leurs énergies de gap sont divergentes, les CdO/MnO₂ et P₁-G-MnO₂ possèdent l'énergie de gap la plus grand qui peut être les plus intéressants parmi les matériaux étudiés. les semi-conducteurs à large bande interdite sont devenus des matériaux à un intérêt particulier, leurs propriétés physiques (champ électrique de claquage, vitesse de saturation, conductivité thermique) en font des matériaux sans concurrents pour un grand nombre d'applications de forte puissance à haute fréquence et à haute température.

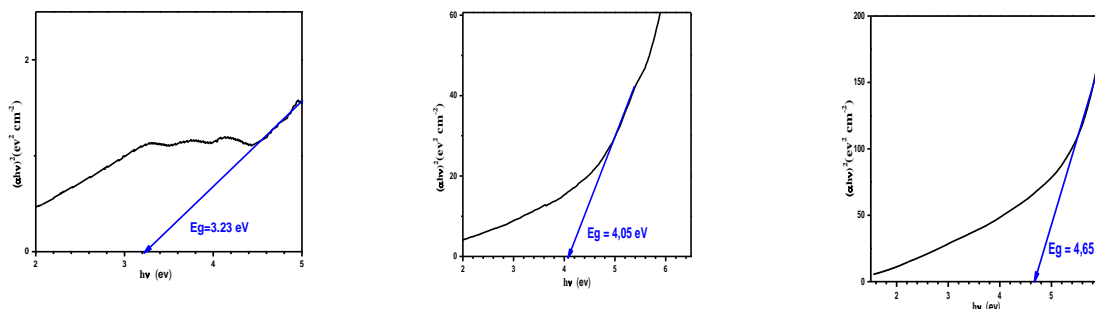


Figure III. 2 : Détermination du gap optique utilisant la loi de TAUC pour G-CdO ; P₂-G-MnO₂ ; CdO/MnO₂.

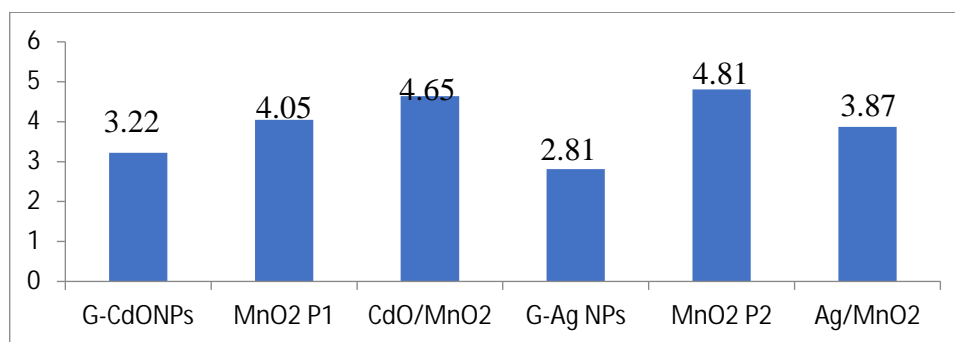


Figure III. 3: Les énergies de gap de nanomatériaux synthétisées (Eg en eV)

III.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

III.3.2.1 DRX de G-Ag, P₁-G-MnO₂, et Ag/MnO₂

Les nanostructures ont été analysés à l'aide de diffractions des rayons X (DRX) pour déterminer leurs structures cristallines. Les échantillons sont bien broyés et placés sur une plaque en verre et sont caractérisés à l'aide de diffractomètres de marque Rigaku équipé ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), en utilisant un pas de $0.02^\circ 2\theta/s$. Pour déterminer la taille des cristallites nous avons utilisé la loi de Debye-Scherrer. La figure III.4 montre les diagrammes de diffraction des rayons X caractérisés des nanomatériaux G-Ag, G-P₁-MnO₂ et des nano-composites Ag/MnO₂.

Le diagramme de diffraction obtenu pour l'argent (figure a) (G-Ag) synthétisée montre des pics de diffraction avec 2θ à $2\theta = 38.17^\circ$ (111) ; 44.22° (200) ; 64.55° (220) ; 77.31° (311). Ces pics de diffraction observés peuvent être associés à la structure cubique à faces centrées (CFC) des nanoparticules d'Ag, tous les pics cités sont en accord avec les diffractions DRX des particules d'argent (Ag) rapporté dans la littérature⁶⁵ ainsi sont similaires à celui décrites par la référence JCPDS 06-4706.

Concernant l'échantillon de MnO_2 , le diffractogramme de DRX obtenu (Figure b), présentent les pics situés à des valeurs de 2θ égales à : 12.28° , 37.24° , 40.24° et 66.13° , qui sont attribuée aux plans de réflexions cristallines : (003), (006), (012), (015), (018) et (110), respectivement. Le diffractogramme de MnO_2 peut-être attribue à la structure birnessite-type (JCPDS 52-0556). Dans le cas de l'échantillon de composite Ag/MnO_2 synthétisés, et d'après son diagramme DRX (figure c), nous remarquons que les pics de réélections pour ce composite sont relativement plus faibles que celles dans le cas de G-Ag et de MnO_2 pures, cependant, ces pics correspondent bien aux profils de ces derniers, ce qui indique que le produit final est un composite complexe de G-Ag et de nanoparticules de MnO_2 . Les tailles des nanoparticules G-Ag et MnO_2 , et le nanocomposite Ag/MnO_2 sont 35.88 nm, 12.83 nm et 18.60 nm respectivement.

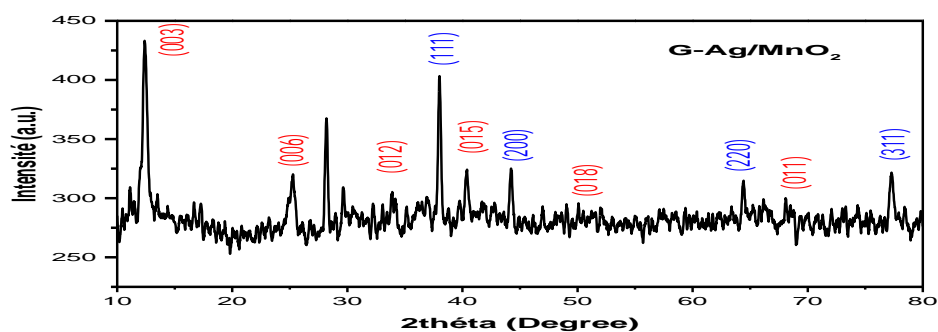
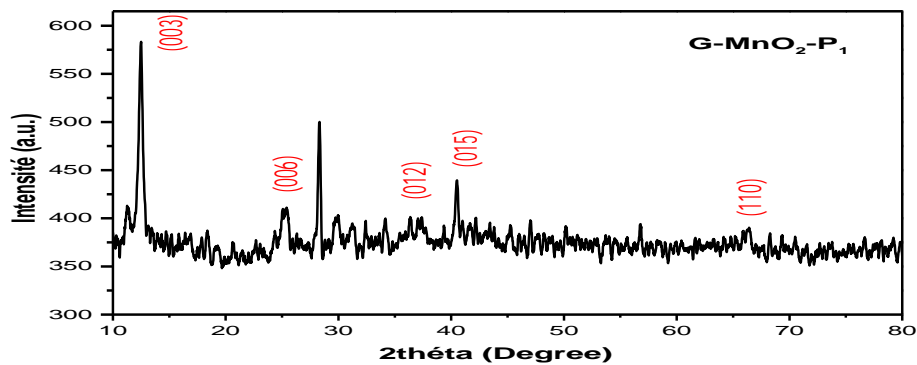
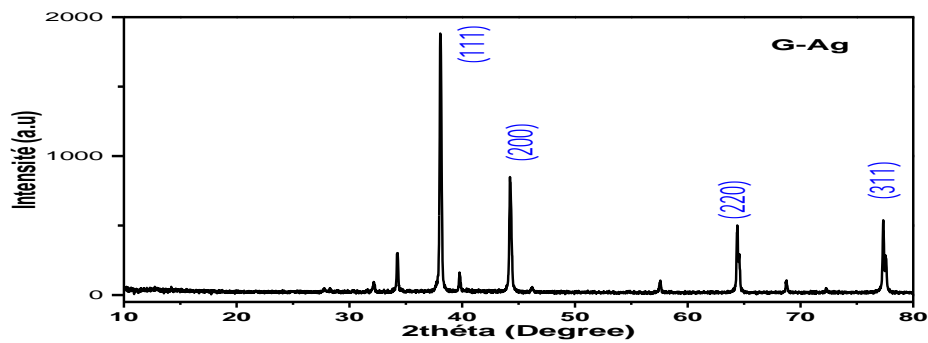


Figure III. 4 : Diagrammes de DRX des nanomatériaux : a) G-Ag, b) MnO₂ et c) le nanocomposite G-Ag/ MnO₂).

III.3.2.2 Caractérisation DRX de G-CdO, MnO₂ et CdO/MnO₂

Les spectres DRX des nanoparticules d'oxyde de cadmium (G-CdO), MnO₂ et le nanocomposite CdO/MnO₂ sont montrés dans la figure III.5.

Les spectres DRX des nanoparticules de G-CdO (Figure a) ont montré la présence des pics intenses à $2\theta = 33.31^\circ$, 38.34° , 55.14° , 66.23° , et 69.75° qui correspond aux plans : (111), (200), (220), (311) et (222) respectivement. Ces résultats nous indiquent l'état cristallin de CdO, et nous à confirmer la structure cristalline cubique de CdO (JCPDS 89-1397).

Le diffractogramme de MnO₂ indique cinq pics bien résolus autour de 12.47° (003), 25.21° (006); 37.04° (012), 40.69° (015), et 66.72° (110), ce qui correspond à l'existence de la forme cristalline de MnO₂ avec une structure birnessite (JCPDS 52-0556).

Concernant le diffractogramme obtenu pour le composite de G-CdO /MnO₂ qui présente une série de pics de diffraction bien définis de 2θ à 12.64° (003), 25.30° (006), 42.02° (015), 66.00° (110) qui sont correspondent la structure de MnO₂, d'autre par la présence des pics de 2θ à 33.26° (111), 33.56° (100) ; 55.47° (220) , 56.76° (311) qui identifie la structure cristalline de CdO, ces résultats nous à confirmer clairement l'existence des deux nanoparticules CdO et MnO₂ dans le nanocomposite CdO/MnO₂. Ainsi, ces pics indiquent la formation de la phase cristallisée de nanocomposé CdO/MnO₂ avec une taille de 20.98 nm, alors que les tailles moléculaires pour le G-CdO et le MnO₂ sont : 24.71 nm et 13.87 nm, respectivement.

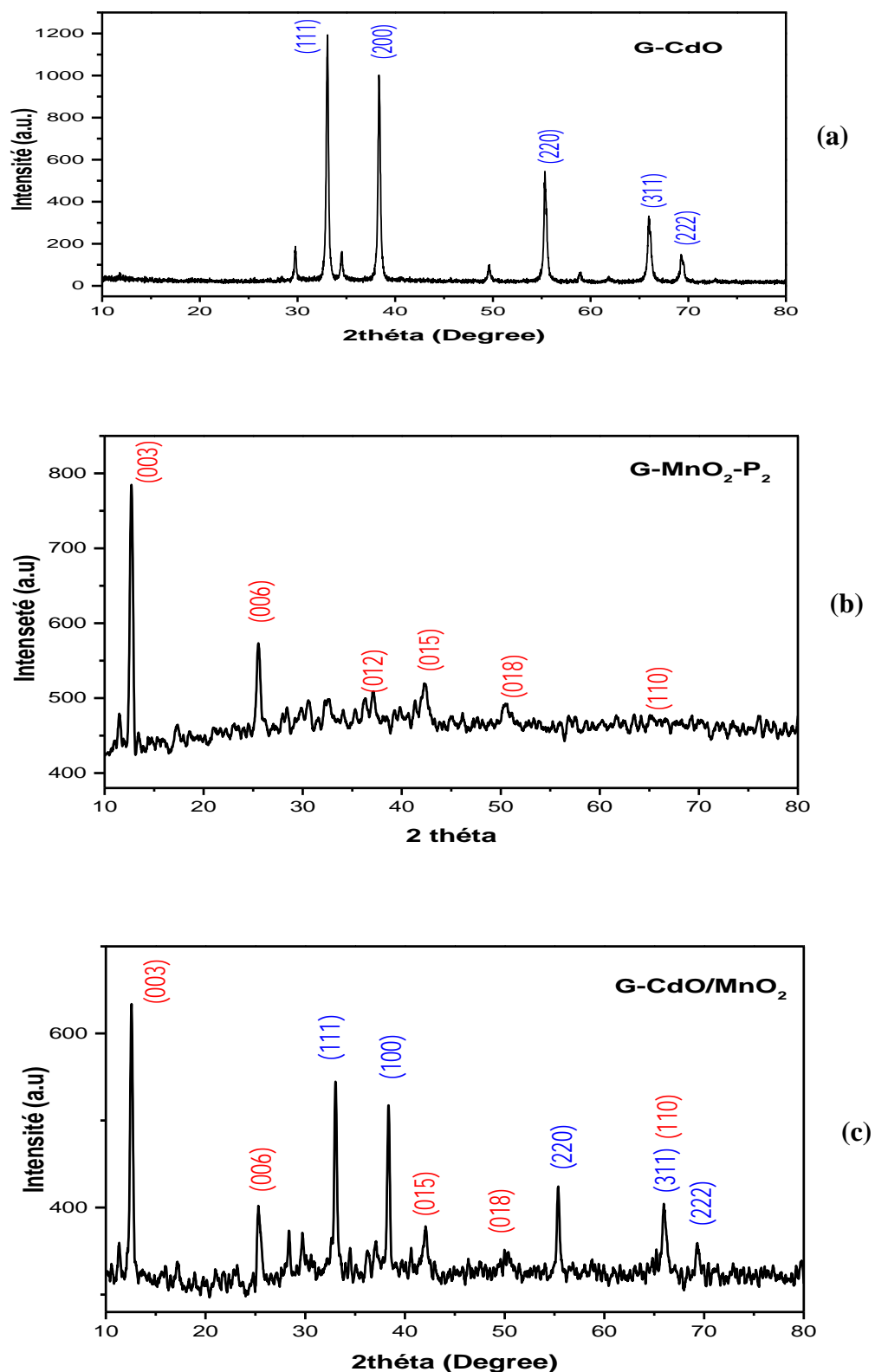


Figure III. 5 : Diagrammes de DRX des nanomatériaux a) G-CdO, b) MnO₂ et c) le nanocomposite G-CdO/ MnO₂

III.4 Etude de photodégradation des polluants organique dans un milieu aqueux

III.4.1 Dégradation des HAPs en utilisant les nanomatériaux : CdO/MnO₂

III.4.1.1 Photocatalyse de Fluorène par CdO/MnO₂

Le fluorène est un composé organique ayant la formule moléculaire C₁₃H₁₀, qui appartient à la famille chimique des HAPs, une famille de composés considérée comme des polluants prioritaires qui peuvent être nuisible à la santé humaine il ne se dégrade pas facilement dans les eaux de surface.

Nous avons procédé d'élimination d'une concentration de 1.2 mM de fluorène (20mg) en milieu aqueux, par processus photocatalytique en présence de CdO/MnO₂ comme un catalyseur. La figure III.6 présente l'évolution des spectres d'absorption et de la photodégradation de Fluorène en fonction du temps.

En conséquence, la concentration de Fluorène a diminué en présence de CdO/MnO₂ sous irradiation, jusqu'à une dégradation de 81.8 % de la solution initiale (Figure III.7), révélant que les molécules de Fluorène étaient presque dégradées complètement à 240 min, nous remarquons aussi une faible absorption (1%) de ce dernier par le nano-composite CdO/MnO₂. Cette expérience a montré l'efficacité photocatalytique de CdO/MnO₂, qui permet à la dégradation de 50% des molécules de fluorène en 185 min, et de 81.8% en 240 min.

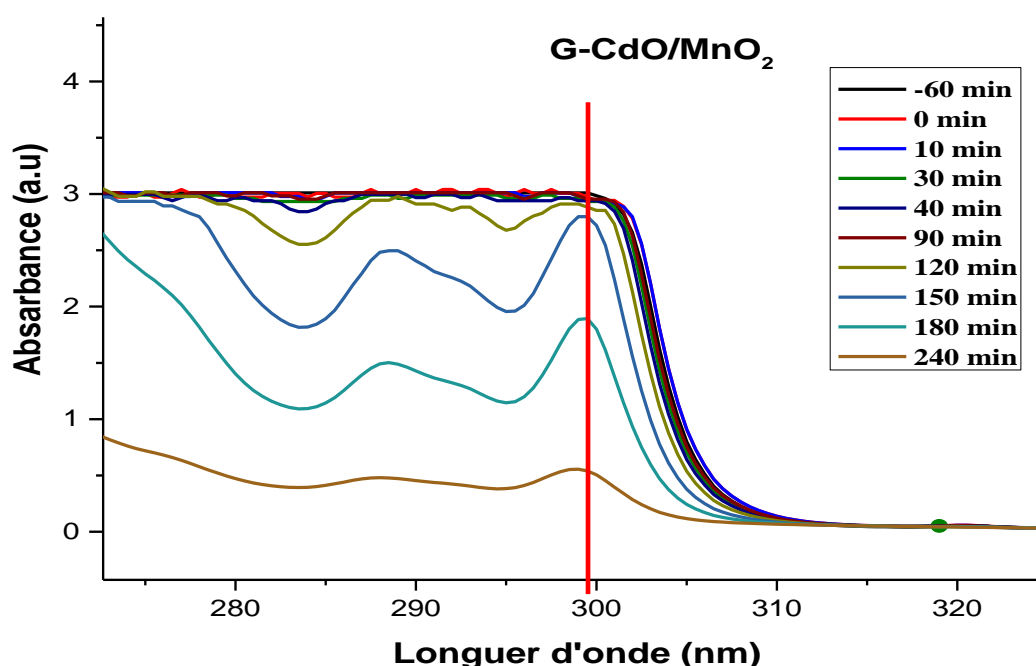


Figure III. 6: Les spectres d'adsorptions de Fluorène durant le procédé photocatalytique.

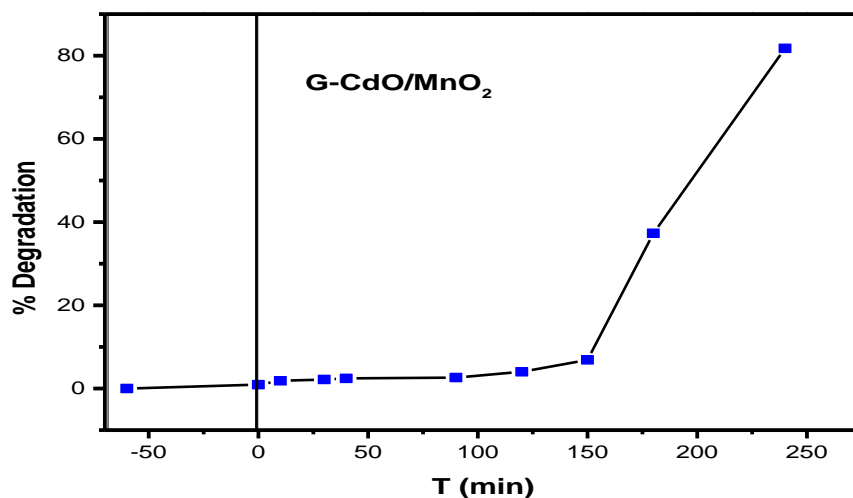


Figure III. 7 : Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Fluorène en milieu aqueux (0.5 ml H₂O₂, 1.2mM de Fluorène, 80mg de CdO/MnO₂).

III.4.1.2 Photocatalyse de Naphtalène par CdO/MnO

Le naphtalène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) qui peut-être retrouve dans l'air lors de la combustion incomplète du bois. Le naphtalène, il tend à s'accumuler facilement dans les milieux aquatiques et dans les sédiments.

La figure III.8 rapporte la cinétique de photodégradation de Naphtalène (15mg) en fonction du temps d'irradiation en présence de CdO/MnO₂ en solution. La courbe de cette figure III.9 montre que le meilleur pourcentage de photodégradation est de 88.5%, est observée à la fin de la réaction (30 min), alors que 17,3% de quantité initiale de Naphtalène a été bien absorbé par le nanocomposite CdO/MnO₂. Ainsi, au bout de justes 15 min d'irradiation, 65.86% de polluant a été éliminé avec succès.

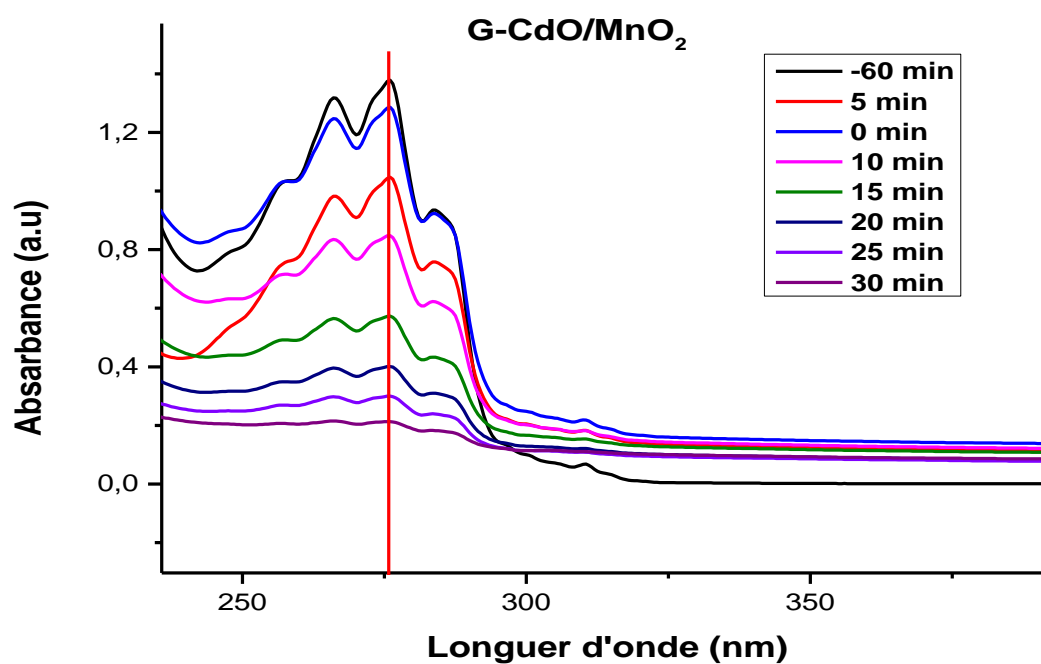


Figure III. 8: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédé photocatalytique

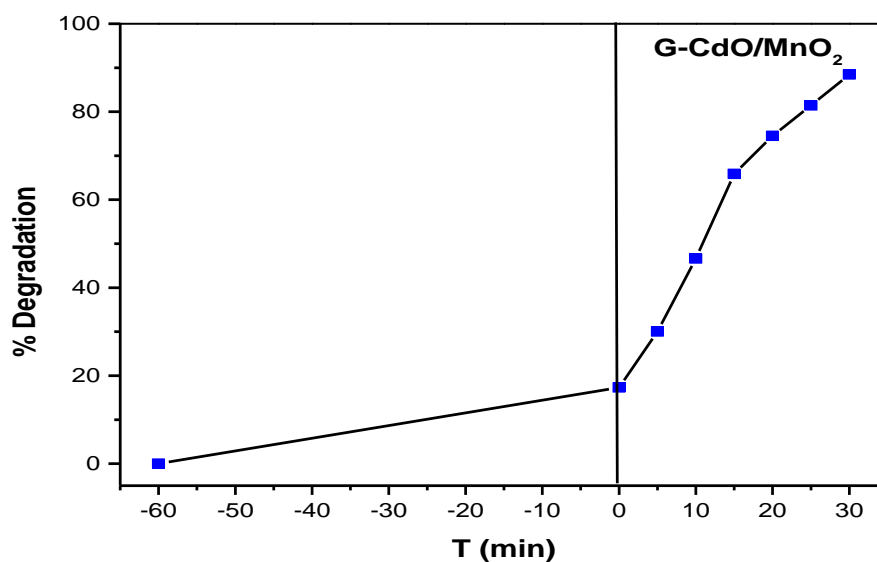


Figure III. 9: Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Naphtalène en milieu aqueux (0.5 ml H₂O₂, 1.17 mM de Naphtalène, 80mg de CdO/MnO₂).

III.4.2 Dégradation des Colorants organique en utilisant les nanomatériaux : Ag/MnO₂

III.4.2.1 Photocatalyse de Violet de méthylène par Ag/MnO₂

La complexité chimique et la variété des colorants organiques rendent les traitements dits "traditionnels" moins efficaces. Ainsi plusieurs types de ces colorants sont très toxiques et difficiles à biodégrader.

Nous avons procédé la photodégradation de Violet de méthyle (colorant cationique) (20mg), utilisant le nano-composite Ag/MnO₂ comme un catalyseur, d'après les résultats obtenus (Figures III.10 et III.11), qui montres la cinétique et le pourcentage de dégradation de Violet de méthyle sous l'irradiation LED. Nous constatons qu'une grande quantité de colorant a été éliminé (95.6%) par l'absorption, et une élimination totale a été observé à 30 min par procédé photocatalytique. Nous remarquons aussi, que dans cette expérience, le Ag/MnO₂, il joue un rôle beaucoup plus d'un absorbant que d'un catalyseur dans cette réaction d'élimination de VM. Mais dans l'ensemble, le rendement d'élimination de VM par ce processus est très satisfaisant.

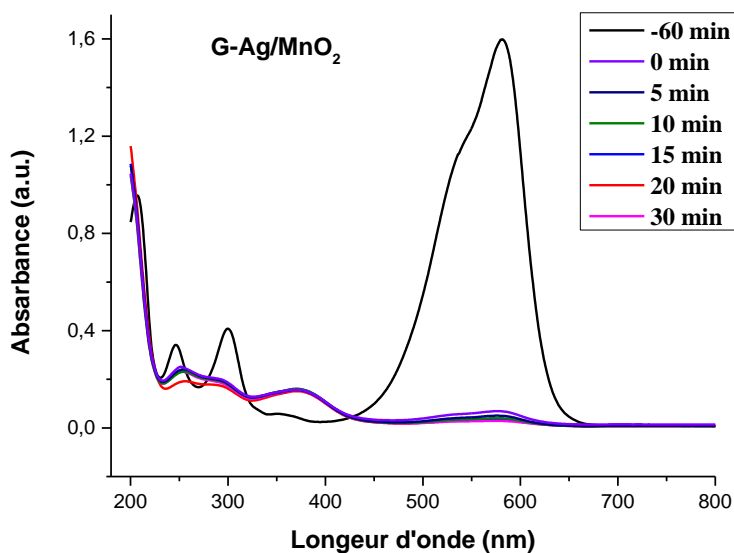


Figure III. 10: Les spectres d'adsorptions UV de Violet de méthyle durant le procédé photocatalytique

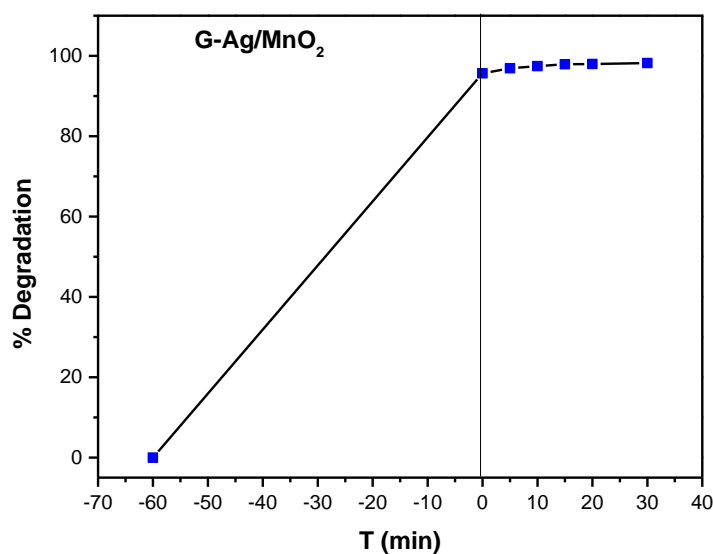


Figure III. 11: Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Violet de méthyle en milieu aqueux (0.5 ml H₂O₂, 0.025 mM de MV, 70mg de Ag/MnO₂).

III.4.2.2 Photocatalyse de Bleu de bromophénol par Ag/MnO₂

Le bleu de bromophénol (aussi appelé BBP) est un colorant de la famille des sulfonephthaléines utilisés comme indicateur coloré de pH. Il est également utilisé comme colorant biologique dans la détection des protéines et des acides nucléiques, en particulier lors de la coloration des tissus vivants. Et par conséquent peut être détecté dans les déchets médicaux.

Les résultats expérimentaux de l'étude de la photodégradation de BBP (colorant anionique) (20mg) en présence de Ag/MnO₂ sont présentés dans les figures III.12 et III.13. Une très peu quantité de BBP a été éliminé en obscurité par adsorption (4.6%). Par contre, un pourcentage de dégradation de BBP est égal 90.7% de la quantité initiale a été observé après 120 min d'irradiation, ces résultats montrent l'efficacité Ag/MnO₂ dans la photodégradation de BBP en milieu aqueux.

L'adsorption des colorants étudiés semble dépendre de la nature et du nombre d'hétéroatomes portés par les molécules de colorants. Probablement pour cette raison, la quantité de MV adsorbée par AG/MnO₂ est supérieure à celle du BBP⁶⁶.

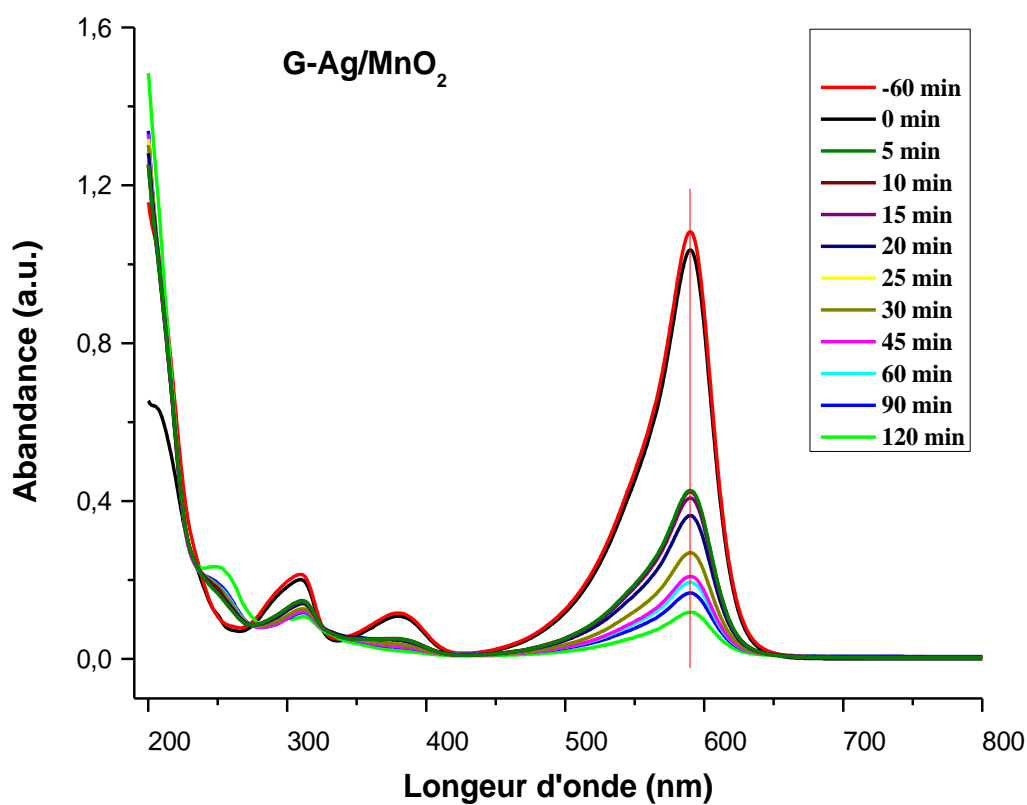


Figure III. 12: Les spectres d'adsorptions de Bleu de bromophénol durant le procédé photocatalytique.

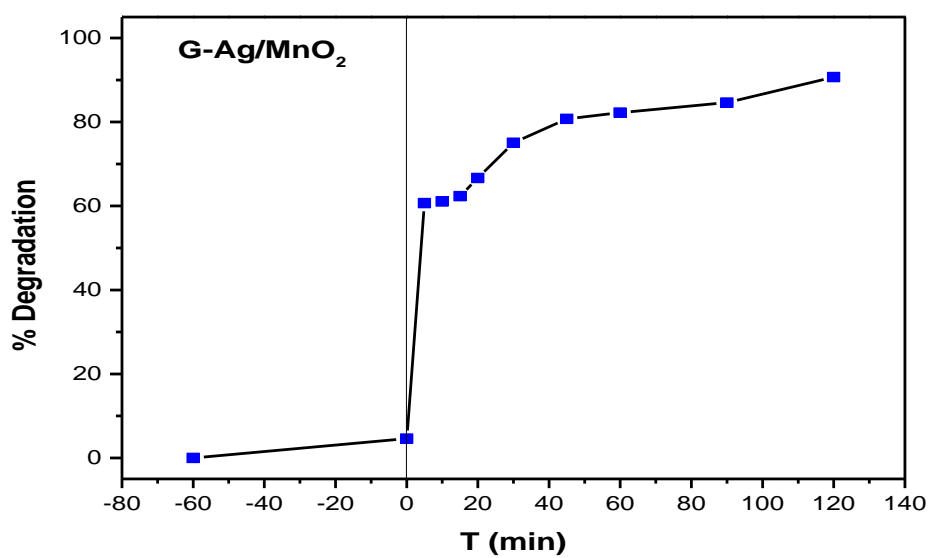
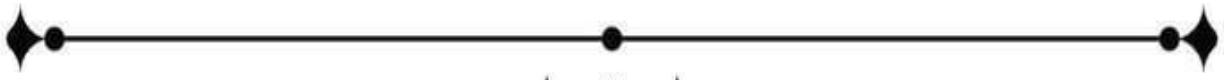


Figure III. 13 : Pourcentage de la photodégradation en fonction de temps de Bleu de bromophénol en milieu aqueux (0.5ml H₂O₂, 0.015mM BBP, 70mg catalyseur).



Conclusion générale



Cette étude a pour objectif de synthétiser des nanostructures par voie verte, et l'application de ces derniers dans les tests photocatalytiques de dégradation et d'élimination des polluants organiques (HAPs) et colorants.

Les résultats obtenus ont permis de tirer quelques conclusions :

- En augmentant le volume ou la concentration de l'extrait, le rendement et l'efficacité de synthèse des NPs (Ag et CdO) ont augmenté.
- L'analyse UV-visible nous permet de déterminer l'énergie de gap des matériaux synthétisés.
- Les résultats de l'analyse structurale des nanostructures par DRX confirment la réussite de la synthèse des nanomatériaux (G-Ag ; G-CdO ; MnO₂ ; Ag/MnO₂ et CdO/MnO₂) dans cette étude.
- La photodégradation de MV et BBP en milieu aqueux en présence du Ag/MnO₂ comme un catalyseur a montré des résultats très encourageants.
- L'efficacité de photodégradation la moins significative dans l'élimination des polluants organiques a été observée en présence de CdO/MnO₂ dans le cas de la photodégradation du naphthalène, ce qui pourrait être s'expliquer par le fait que le processus de photodegradation est nécessité à plus de temps.
- Le Ag/MnO₂ montre une efficacité importante dans la dégradation des colorants organiques avec un pourcentage supérieur à 90%.

La photocatalyse est une méthode intéressante et efficace pour décomposer les polluants organiques et les transforme souvent en sous-produits (CO₂, O₂, etc.). La photocatalyse pourrait être une technique prometteuse pour traiter la contamination des eaux, comme le cas des eaux usées, à moins d'énergie (basse température).

Ce travail présente des connaissances importantes concernant la synthèse de nanostructures par voie verte, et l'application de ces derniers dans la photodégradation de deux familles des polluants organiques (les HAPs et les colorants). Pour une étude future, nous mettrons les suggestions suivantes :

- La caractérisation des matériaux par d'autres techniques modernes comme le FTIR, MEB, EDS.
- L'optimisation des différents paramètres qui influence le processus de photodégradation comme : le pH, la concentration de H₂O₂, la concentration de polluant organique, la dose de nanostructure (catalyseur).

Conclusion générale

- Amélioration cette étude par d'autres tests expérimentaux tels que la réalisation de tests d'optimisation de la photodégradation sur des échantillons réels.
- Cette étude à bien montre l'efficacité de la photocatalyse, qui peut être exploitée pour la dépollution des eaux contaminée par des déchets industriels.

Références

1. Iravani, S. (2014). Bacteria in nanoparticle synthesis: current status and future prospects. *International scholarly research notices*, 2014..
2. Piolet, R. (2014). Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique: compréhension des étapes de germination et de croissance (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
3. Ahmed, S., Chaudhry, SA et Ikram, S. (2017). Une revue sur la synthèse biogénique de nanoparticules de ZnO à partir d'extraits végétaux et de microbes : une perspective vers la chimie verte. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* , 166 , 272-284.
4. Ramdani Baraa, -Otmani Hadjer & -Fethiza Ammar Houda. *Synthèse verte de nanoparticules de CuO*. (2021).
5. Schwarzenbach, RP, Egli, T., Hofstetter, TB, Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Pollution mondiale de l'eau et santé humaine. *Revue annuelle de l'environnement et des ressources* , 35 , 109-136.
6. Touliabah, HES, El-Sheekh, MM, Ismail, MM, & El-Kassas, H. (2022). Un examen de la biodégradation des polluants organiques à base de microalgues et de cyanobactéries. *Molécules* , 27 (3), 1141.. .
7. Umar, M., & Abdul, H. (2013). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *InTech*. doi: 10.5772/53699.
8. Messadia Ryma. *Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation. Application à la photo dégradation de méthyle orange*. (2018).
9. Gour, A. & Jain, N. K. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* vol. 47 844–851 Preprint at <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878> (2019).
10. Ahamed, M., AlSalhi, M. S. & Siddiqui, M. K. J. Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta* vol. 411 1841–1848 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.cca.2010.08.016> (2010).
11. myriam Ricaud, I. & Olivier Witschger, I. *Les nanomatériaux*. (2012).

12. Samar, S. & Djemia, N. *Synthèse Verte De L'argent Colloïdal Et Sont Activité Biologique*. (2021).
13. Gaffet, E. Nanomatériaux : Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr. *C R Phys* **12**, 648–658 (2011).
14. Hamed, B., Yasmina, K., Farid, T., Zolikhha, H. & de Ghardaïa, U. *Biosynthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de magnésium par l'extrait des plantes*. (2022).
15. Guitou, M.-A. *Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO2*. <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01011269>.
16. Afsset. *LES NANOMATERIAUX Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. (2006).
17. TABAI Wissam, DJOUDI Djamel & GOUSSA Haithem. *Etude bibliographique sur la synthèse verte des nanoparticules métalliques*. (2021).
18. Hong, KS, Hong, TK et Yang, HS (2006). Conductivité thermique des nanofluides de Fe en fonction de la taille des grappes de nanoparticules. *Lettres de physique appliquée*, 88 (3), 031901.
19. Singh, R., Shedbalkar, U. U., Wadhvani, S. A. & Chopade, B. A. Bacteriogenic silver nanoparticles: synthesis, mechanism, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* vol. 99 4579–4593 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6622-1> (2015).
20. Jain PK, Huang XH & El-Sayed MA. Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine.
21. Xu R, W. D. Z. J. L. Y. Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chem Asian J*1(6):888–893.). (2006).
22. ZJ, L. C. S. LW. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *J Phys Chem B* 109(5):1730–1735. (2005).
23. Panwar, Ranvir & Pervaiz, Naveed & Dhillon, Gulshan & Kumar, Sanjeev & Sharma, Navdeep & Aggarwal, Nupur & Tripathi, Shalini & Kumar, Ravinder & Vashisht, Aseem & Kumar, Naveen. (2022). *Mangifera indica* leaf extract assisted biogenic

- silver nanoparticles potentiates photocatalytic activity and cytotoxicity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 33. 1-12. 10.1007/s10854-022-08546-6.
24. Skheel, A. Z., Jaduaa, M. H. & Abd, A. N. Green synthesis of cadmium oxide nanoparticles for biomedical applications (antibacterial, and anticancer activities). in *Materials Today: Proceedings* vol. 45 5793–5799 (Elsevier Ltd, 2021).
 25. Somasundaram, G., Rajan, J., Sangaiya, P. & Dilip, R. Hydrothermal synthesis of CdO nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial activities. *Results in Materials* **4**, (2019).
 26. Sun, Y., Wang, Y., Liu, Y., Wang, H., Yang, C., Liu, X. et Wang, F. (2023). Intégration de nanomatériaux à base de dioxyde de manganèse pour des applications biomédicales. *Advanced NanoBiomed Research* , 3 (1), 2200093. .
 27. Dawadi, S., Gupta, A., Khatri, M., Budhathoki, B., Lamichhane, G. et Parajuli, N. (2020). Nanoparticules de dioxyde de manganèse : synthèse, application et enjeux. *Bulletin de science des matériaux* , 43 , 1-10.
 28. Sarra, D., Khattib Bouchra, S. S., & Rim, Z. (2022). Effet Biologique des nanoparticules biosynthétisées.
 29. Koul, B., Poonia, AK, Yadav, D. et Jin, J.-O. (2021). Biosynthèse microbienne des nanoparticules : applications et perspectives d’avenir. *Biomolécules*, 11(6), 886. doi:10.3390/biom11060886 10.3390/biom11060886 téléchargé le 2021-08-11.
 30. Greco, F. *et al.* Toxicity of nanoparticles on reproduction. *Gynecologie Obstetrique et Fertilité* **43**, 49–55 (2015).
 31. Khadidja GANIBARDI. Traitement d’un colorant de l’industrie textile par couplage de procédés d’adsorption et de photocatalyse. (2018).
 32. Amel, F. (2021). Effets des activités humaines sur les ressources en eaux dans les régions semi-arides et arides d’Algérie (Thèse de doctorat, Université de M’sila).
 33. Shayler, H., McBride, M. et Harrison, E. (2009). Sources et impacts des contaminants dans les sols.
 34. Quelles sont les principales sources de pollution de l’eau? — Agence européenne pour l’environnement. <https://www.eea.europa.eu/fr/help/questions-frequeemment-posees/quelles-sont-les-principales-sources>.

35. Al-Taai, S. H. H. (2021, June). Water pollution Its causes and effects. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 790, No. 1, p. 012026). IOP Publishing.
36. Vissin, E. W., Aimade, H. S., Dougnon, L. D., Sohounou, M., Atiye, E. Y., & Atchade, G. A. (2016). Qualité de l'eau et maladies hydriques dans la commune de Toffo (Bénin, Afrique de l'ouest). *Journal of Applied Biosciences*, 106, 10300-10308..
37. Madhav, S., Ahamad, A., Singh, AK, Kushawaha, J., Chauhan, JS, Sharma, S. et Singh, P. (2020). Polluants de l'eau : sources et impact sur l'environnement et la santé humaine. Capteurs dans la surveillance des polluants de l'eau : rôle du matériau , 43-62.
38. Chartier, M. (1974). Les types de pollutions de l'eau. *Norois*, 82(1), 183-193.
39. Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, dorra, Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue Des Sciences de L'eau*, 24(3), 209. doi:10.7202/1006453ar .
40. Zhou, H., & Smith, DW (2001). Technologies avancées dans le traitement de l'eau et des eaux usées. *Revue canadienne de génie civil*, 28(S1), 49–66. doi:10.1139/100-091 10.1139/100-091 .
41. Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L. & Sim, L. C. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research* vol. 27 2522–2565 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5> (2020).
42. Mukwevho, N. *et al.* Removal of naphthalene from simulated wastewater through adsorption-photodegradation by ZnO/Ag/GO nanocomposite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **81**, 393–404 (2020).
43. GUILLARD, C., KARTHEUSER, B. & LACOMBE, S. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Ref: TIP142WEB - 'Chimie verte'* (2011) doi:10.51257/A-V1-J1270.
44. Lacombe, S. *et al.* *L'environnement La photocatalyse pour l'élimination des polluants.*
45. DJAROUM Aziza & DJELLOUL Soulef. *PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE.* (2020).

46. Sihem Helali & université Claude Bernard - Lyon. *Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B)*. (2012).
47. Sayah Imane. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. *Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Abdelmalek Essaâdi de TANGER- Tétouan, 2014*.
48. Echahid Hamma Lakhdar El Oued, U., Intessar Rehouma El Bahia Mebarki Lamia, M., Djamel, B., Fouad, F. M. & Nassima, L. *Synthèse verte des nanoparticules de MgO « Etude Bibliographique » mémoire*. (2021).
49. Benyahia, E. H., & Halimi, O. (2017). *Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO*.
50. Buffeteau, T., & Desbat, B. (2003). Spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation. *l'actualité chimique*, 18.
51. Parikh, SJ, Goyne, KW, Margenot, AJ, Mukome, FN et Calderón, FJ (2014). Informations sur la chimie du sol fournies par la spectroscopie vibrationnelle. *Avancées en agronomie*, 126, 1-148.
52. Doumenq, P., Guiliano, M., Mille, G., & Kister, J. (1991). Approche méthodologique directe et continue du processus d'oxydation des bitumes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. *Analytica chimica acta*, 242, 137-141.
53. Bacsik, Z., Mink, J., & Keresztury, G. (2004). Spectroscopie FTIR de l'atmosphère. I. Principes et méthodes. *Revue de spectroscopie appliquée*, 39 (3), 295-363. .
54. Brihoum, N., Doufar, H., & Douafer, S. E. (2022). Etude des propriétés physique et électrochimique d'un matériau semiconducteur (MgBi₂O₄, CoBi₂O₄) élaboré par voie solide (Doctoral dissertation, université de jijel).
55. Maciej Serda *et al.* Synteza i aktywność biologiczna nowych analogów tiosemikarbazonowych chelatorów żelaza. *Uniwersytet śląski* **7**, 343–354 (2013).
56. Yu, P. Y. & Cardona, M. Optical Properties I. in 243–344 (2010). doi:10.1007/978-3-642-00710-1_6.

57. Saadati, M., Akhavan, O. & Fazli, H. Single-layer MoS₂-MoO_{3-x} heterojunction nanosheets with simultaneous photoluminescence and co-photocatalytic features. *Catalysts* **11**, (2021).
58. 2...Fusain du Japon (Euonymus japonicus): plantation, taille, entretien. <https://jardinage.lemonde.fr/dossier-646-fusain-japon.html>.
59. Fusain du Japon, Fusain vert, Euonymus japonicus: planter, cultiver, multiplier. <https://www.aujardin.info/plantes/euonymus-japonicus.php>.
60. Djamila Touanti & Gizlen Benchaib. *Caractérisation morpho métrique du thuya de berbère (Tetraclinis articulata) au niveau du nord-ouest Algérien*. (2021).
61. Sadiki, F. Z. *et al.* Tetraclinis articulata essential oil mitigates cognitive deficits and brain oxidative stress in an Alzheimer's disease amyloidosis model. *Phytomedicine* **56**, 57–63 (2019).
62. HADJADJ Kouider & LETREUCH BELAROUCI Assia. Bibliographic synthesis about the barbary thuja [Tetraclinis articulata (Vahl) Mast.]. (2017).
63. The Original Garden. PLANTES DE CYPRÈS DE L'ATLAS - TETRACLINIS ARTICULATA.
64. D'Arcy, M., Weiss, D., Bluck, M. & Vilar, R. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO₂-Fe₂O₃ bi-composite. *J Colloid Interface Sci* **364**, 205–212 (2011).
65. Rashid, Z., Moadi, T., & Ghahremanzadeh, R. (2016). Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules d'argent à l'aide d'extrait de feuille de Ferula latisecta et leur application en tant que catalyseur pour la préparation simple et sûre de spirooxindoles dans l'eau. *Nouveau Journal of Chemistry*, *40* (4), 3343-3349.
66. Kodom, T., Djaneye-Boundjou, G., Bawa, L. M., Gombert, B., & Alonso-Vante, N. (2011). Etude de la photodégradation du reactive black 5 et du reactive orange 16 en solution aqueuse en utilisant des couches minces de TiO₂. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, *5*(1).