

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
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^r. ABDI Smail

M^r. CHELEF Mohamed

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet :

**Etude de la photodégradation catalytique
d'un hydrocarbure aromatique en milieu aqueux**

Soutenu le : 20/06/2024

Devant le jury:

M^r. DAHO Bouabdellah
M^r. BADAOUI Mohamed
M^r. HALFADJI Ahmed
M^r. NAOUS Mohamed

Président
Examineur
Encadrant
Co-encadrant

MCB à UNIV -Tiaret
MCA à UNIV -Tiaret
MCA à UNIV -Tiaret
MCA à UNIV -Tiaret

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

En premier lieu, Nous tenons à remercier Dieu, pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous remercions notre encadrant, M. **Ahmed Halfadji**, qui a dirigé ce travail, ainsi que notre co-encadrant, M. **Mohamed Naous**, qui l'a co-dirigé.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, M. **Bouabdallah Daho** et M. **Mohamed Badaui**, pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail. Nous adressons nos remerciements les plus respectueux à nos familles et à nos amis pour leur aide , leur soutien et leur encouragement.

En fin, nous remercions l'équipe du laboratoire de chimie de l'université Ibn-Khaldoune surtout Mr Larbi , Mlle Khaldiaet Mlle Nadia pour leurs aides.

Merci à tous.

Smail/Mohamed

Dédicace

C'est avec beaucoup d'estime que nous dédions ce modeste travail

à nos très chers parents qui ont toujours été là pour

nous, et qui nous ont donné un

magnifique modèle de courage et de persévérance.

J'espère qu'ils trouveront

dans ce travail toute notre reconnaissance et tout

notre amour

Smail/Mohamed

Liste des Tableaux

Chapitre I : La pollution de l'eau par les HAPs et la nanotechnologie

Tableau I.1: liste des 16 HAP classées prioritaires par l'US-EPA

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires.

Tableau I.3 : les principales caractéristiques physiques de naphthalène.

Tableau I.4 : Energie de bande interdite et longueur bande de quelques Semi-conducteurs

Chapitre II : Expérimental

Tableau II.1: Matériels et appareillages utilisée

Tableau II.2: Produits chimiques utilisée

Tableau II.3: Les caractéristiques de Thuya berbérie

Liste des Figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Trois groupes de HAP sont à considérer En fonction de leurs propriétés physico-chimiques.....

Figure I.2: Mécanisme de germination-croissance de particules de ZnO pour la synthèse en condition hydrothermale (sans substances organiques) proposé par Zhang et al. (Zhang, 2004b)

Figure I.3 : Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions Chimiques

Figure I.4 : Principe de la loi de Bragg.....

Figure I.5 : Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie

Figure I.6 : Spectromètre d'UV-Visible.....

Chapitre II: Partie Expérimentale

Figure II.1: La plante de Thuya de berbérie (*Tetraclinis articulata*).....

Figure II.2: Préparation de l'extrait de la plante de Thuya de berbérie.....

Figure II.3: Préparation les nanoparticules CdO , ZnO et CdO/ZnO.....

Figure II.4: Préparation des nanoparticules associer.....

Figure II.5: Shéma de centrifugation, filtration et calcination des nanocatalyseurs.....

Figure II.6: Schéma de protocole de photolyse et pphotocatalyse des polluants organiques dans l'eau.....

Figure II.7: photocatalyseur des polluants organiques dans l'eau.....

Chapitre III : Résultat et discussion

Figure III.1 : Diagrammes de DRX de ZnO.....
Figure III.2 : Diagrammes de DRX de CdO.....
Figure III.3 : Diagrammes de DRX de CdO/ZnO (70/30 et 30/70).....
Figure III.4 : Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO et de CdO et composite CdO/ ZnO.
Figure III.5 : Spectres UV des nanoparticules de ZnO et de CdO et composite CdO/ ZnO.....
Figure III.6: Diagramme de Tauc pour déterminer la bande de gap (Eg) des ZnO, CdO et ZnO/CdO.....
Figure III.7a: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédé Photo catalytique utilisant le catalyseur CdO.....
Figure III-7b : Taux de photodégradation du naphtalène en fonction du temps (à l'obscurité et sous l'effet de la lumière visible) utilisant CdO comme nano-catalyseur.....
Figure III-8a: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédé Photocatalytique utilisant le catalyseur CdO/ZnO (30/70).....
Figure III-8b: Taux de photodégradation du naphtalène en fonction du temps (à l'obscurité et sous l'effet de la lumière visible) utilisant CdO/ZnO (30/70) comme nano-catalyseur.....
Figure III-9a: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédé photocatalytique utilisant le catalyseur CdO/ZnO (70/30).....
Figure III-9b: Taux de photodégradation du naphtalène en fonction du temps (à l'obscurité et sous l'effet de la lumière visible) utilisant CdO/ZnO (70/30) comme nano-catalyseur.....

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	5
I.1.1 Présentation des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	5
I.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	6
I.1.2.1. Propriétés physiques.....	6
I.1.2.2. Propriétés chimiques.....	7
I.1.3. Toxicité des HAP.....	8
I.1.4. Origine des HAP dans l'environnement.....	9
I.1.5 Le naphthalène.....	9
I.1.5.1 Utilisation du naphthalène.....	9
I.1.5.2 Propriétés physiques et chimiques du naphthalène.....	10
I.1.5.4 Effets sur l'environnement.....	11
I-2 Présentation de la plante utilisée.....	12
I-2-1. Cyprès de l'Atlas.....	12
I-2-2. Genre Cupressus.....	12
I-2-3. Caractéristiques, intérêts du cyprès de l'Atlas.....	13
I-2-4. Importance socio-économique.....	13
I-3 La catalyse et les catalyseurs.	14
I-3-1 Définition.	14
I-3-2 Mécanisme d'action d'un catalyseur.....	14
I-3-3 Récupération du catalyseur.....	14
I-3-4 Catalyse homogène et catalyse hétérogène.....	15
I-3-5 Propriétés des catalyseurs.....	15
I-4 Nanoparticules.....	16
I-4-1 Généralités.....	16
I-4-2 Classes de nanoparticules.....	16
I-4-3 Application des nanoparticules.....	18
I-4-4 Procédés de synthèse des nanomatériaux.....	19
I-4-4-1 Procédés par voie physique.....	19
I-4-4-2 Procédés par voie chimique.....	19
I-4-5 Procédés par voie chimique.....	19
I-4-5-1 Voie Sol-gel.....	20
I-4-5-2 Dépôt-précipitation.....	20
I-4-5-3 Coprécipitation.....	20
I-4-6 Synthèse hydrothermale classique.....	21
I.5. La Photocatalyse hétérogène.....	22
I.5.1. Principes et généralités.....	22
I.5.2 Choix du photo-catalyseur.....	23
I.5.3 Les facteurs influencent la photocatalyse hétérogène.....	24
I.5.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène.....	24
I.6. Les méthodes d'analyse	25
I.6.1 Diffraction de Rayon X (DRX)	25
I.6.1.1 Principe de la DRX.....	25
I.6.1.2 La Loi de Bragg	25

I.6.2 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	26
I.6.2.1 Le domaine spectral UV-Visible.....	26
I.6.2.2 Analyse quantitative et loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer- Lambert)	26
I.6.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	27
I.6.3.1 Principe.....	27
I.6.4. Références.....	28

Chapitre II: Partie Expérimentale 31

II.1 Matériels et produits.....	32
II.1.1 Matériels et produits chimique.....	32
II.1.2. Plante de Thuya de berbérie (Tetraclinis articulata)	33
II.1.2.1 Caractéristiques de Le Thuya de berbérie.....	34
II.2 Les synthèses des catalyseurs (CdO, ZnO et CdO/ZnO)	34
II.2.1.2 Préparation de l'extrait de feuilles de plante	35
II.3.2. Synthèse des nanoparticules CdO et ZnO par la méthode de co-précipitation.....	35
II.4. Procédure de la photocatalyse des polluants organiques.....	37
II.4.1 La photocatalyse des HAPs.....	37

Chapitre III :Résultats et discussions 39

III.1. Caractérisation des catalyseurs synthétisés.....	40
III.1.1 Analyse des catalyseurs par diffraction des rayons X.....	40
III.1.1.1. Analyse de ZnO par DRX.....	40
III.1.1.2. Analyse de CdO par DRX.....	41
III.1.1.3. Analyse de ZnO/CdO par DRX.....	42
III.1.2. Analyse des catalyseurs par spectroscopie infrarouge FTIR.....	43
III.1.2.1. Analyse de ZnO , CdO et CdO-ZnO par FTIR.....	43
III.1.3. Analyse des catalyseurs par spectrométrie UV-Visible.....	43
III.1.3.1 Analyse de ZnO, CdO et CdO-ZnO par UV-visible.....	45
III.1.3. Etude de photodégradation des polluants organique HAPs dans un milieu aqueux...	48
III.1.3.1. Photodégradation de naphthalène en utilisant les catalyseurs : ZnO, CdO et CdO/ZnO.....	48
III.2. Références.....	52

Conclusion Générale 53

Introduction Générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave. De nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel, qui était très adéquat pour l'habitation humaine dans le passé. Les rejets polluants constituent un problème majeur à l'échelle mondiale[1]. Chaque année, des millions de personnes sont touchées par des maladies dues à la pollution, suite à une exposition à l'air, à l'eau ou aux sols contaminés par des substances toxiques[2].

Parmi les polluants organiques persistants, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) se distinguent par leur toxicité pour la santé humaine et l'environnement[3]. Ces polluants trouvent leur origine dans une multitude d'activités humaines, principalement divisées en deux catégories : i) Les sources pétrolières : issues d'une pétrogénèse à basse température, elles englobent les fuites de pétrole, le raffinage et l'utilisation de combustibles fossiles[4]. ii) Les sources pyrolytiques : résultant de la combustion à haute température de matières organiques telles que le pétrole, le charbon, les déchets ménagers, et le carburant des moteurs à essence et diesel[5].

Dans le cadre de cette étude, le naphthalène a été choisi comme HAP d'étude. Il est produit à partir de goudrons de houille ou de pétrole et se présente sous plusieurs formes (solide, cristallin, poudreux, aiguilles ou écailles), se révélant très volatil à température ambiante. Ce composé à deux cycles de benzène est soluble dans l'eau et s'adsorbe fortement sur la matière organique[6].

L'objectif de ce travail est la biosynthèse de catalyseurs et leur application dans la dégradation du naphthalène dans le milieu aqueux par une procédure photocatalytique. Le manuscrit se compose de quatre chapitres :

- Chapitre I : Partie bibliographique 1, Ce chapitre présente des notions sur la nanotechnologie, les catalyseurs, la photodégradation, la famille des HAP (naphthalène) et la contamination organique de l'eau.
- Chapitre II : Partie bibliographique 2 (les méthodes d'analyse), Ce chapitre décrit les différentes méthodes d'analyse utilisées dans l'étude, notamment la DRX, la FTIR et l'UV-visible.
- Chapitre III : Partie expérimentale, Ce chapitre présente les méthodes de biosynthèse des catalyseurs (ZnO, CdO, et ZnO/CdO) employées et leur caractérisation par DRX, IR, UV et FTIR. Ainsi le processus de photodégradation de naphthalène dans l'eau.

Introduction générale

- Chapitre IV : Résultats et discussion, Ce chapitre présente les résultats obtenus et l'interprétation de ces résultats.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion de l'étude et proposons des perspectives pour des travaux ultérieurs.

Références

- [1] N. LEPREUX, MÉMOIRE de recherche.
- [2] M. Gérin, P. Gosselin, S. Cordier, C. Viau, P. Quénel, É. Dewailly, Environnement et santé publique: Fondements et pratiques, Édisem/Tec & Doc, 2003.
- [3] M.D. épouse ASSAMI, Contribution à l'étude de la contamination de l'environnement par certains polluants organiques persistants (POPs) et autres polluants, in, Université Des Sciences Et De La Technologie «Houari Boumediene, 2009.
- [4] S. Djenadi, M. Aider, Etude bibliographique de l'effet de la pollution du sol par les hydrocarbures sur les propriétés microbiologiques du sol, in, Université Mouloud Mammeri, 2020.
- [5] B.I.-B.G. HAMZA Lamy, La biomasse, in, Faculté des Sciences et Technologies, 2015.
- [6] M.B.A.J.C. HULOT, Experts Ayant Participé A La Rédaction M. Bisson–A. James–C. Hulot–N. Marescaux–M. Marlière.



Chapitre I :
Etude bibliographique

I.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des composés organiques neutres et peu polaires, composés d'au moins deux cycles aromatiques qui se combinent par des arrangements linéaires, angulaires ou en coin.[1].

Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains composés aromatiques contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène, leur sont parfois associés.

I.1.1 Présentation des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Il y a environ 130 HAP identifiés jusqu'à présent. Parmi ceux-ci, une sélection limitée est généralement prise en compte pour les recherches en matière d'environnement. Les polluants sélectionnés par l'agence environnementale américaine (US-EPA) sont les plus importants. Elle renferme les HAP les plus étudiés et qui posent des enjeux environnementaux importants en raison de leur effet toxique. Ci-dessous se trouve cette liste.

(Tableau I.1).

Tableau I.1:liste des 16 HAP classées prioritaire par l'US-EPA [2, 3]

Nom	Nombre de cycle	Formule chimique
Naphtalène	2	C ₁₀ H ₈
Acénaphthylène	3	C ₁₂ H ₈
Acénaphène		C ₁₂ H ₁₀
Fluorène		C ₁₃ H ₁₀
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀
Phénanthrène		C ₁₄ H ₁₀
fluoranthène	4	C ₁₆ H ₁₀
pyrène		C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂
Chrysène		C ₁₈ H ₁₂
Benzo(a)pyrène	5	C ₂₀ H ₁₂

Benzo(b)fluoranthène	6	C ₂₀ H ₁₂
Dibenzo(ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(ghi)perylène		C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂

I.1.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des HAP influencent le transport et la répartition dans l'environnement, telles que la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique. [3].

I.1.2.1. Propriétés physiques

Les HAP sont généralement peu volatils, très peu solubles dans l'eau et peu mobiles dans le sol car ils sont facilement adsorbés. Ces substances sont stables (hydrolyse minime), mais leur capacité à se dégrader dans l'environnement diffère considérablement. Les principales caractéristiques des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA sont exposées dans le Tableau I.3.[4].

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires [5].

Nom	N°CAS	Masse Molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Solubilité dans l'eau a 25°C (mg/l)	Coefficient de partage octanol-eau log _{k_{ow}} (-)	Coefficient de partage octanol-carbone organique log _{k_{ow}} (-)
naphtalène	91-20-3	128.2	1.162	32	3.3	3.15
Acenaphtylène	208-96-8	152.2	1.194	3.93	4.07	1.4
Acénaphène	83-32-9	154.2	1,024	3.42	3.98	3.66
Fluorène	86-73-7	166.2	1.203	1.9	6.58	6.2
Anthracène	85-01-8	178.2	1.172	1	4.45	4.15
Phénanthrène	120-12-7	178.2	1.240	0.07	4.45	4.15
Bfluoranthène	206-44-0	202.3	1.236	0.27	4.9	4.48
pyrène	129-00-0	202.3	1,271	0.16	4.88	4.48
Benzo(a)anthracène	56-55-3	228.3	1.174	0.0057	5.61	5.3
Chrysène	218-01-9	228.3	1.274	0.06	5.16	5.3

Benzo(a)pyrène	205-99-2	252.3	-	0.001	6.04	5.74
Benzo(b)fluoranthène	207-08-9	252.3	-	0.0008	6.06	5.74
Dibenzo(ah)anthracène	50-32-8	252.3	1.282	0.0038	6.06	6.74
Benzo(k)fluoranthène	53-70-3	278,3	1.252	0.0005	6.84	6.52
Benzo(ghi)perylène	191-24-2	276,3	-	insoluble	6.5	6.2
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5	276.3	-	0.0008	6.58	6.2

La tension de vapeur saturante des HAP diminue au fur et à mesure que la masse molaire moléculaire augmente, tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire. En général, les HAP ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et 10^{-4} mg/l pour les plus lourds[6].

La constante de Henry (K_H) est un coefficient qui exprime le ratio de la concentration dans l'air à l'état de vapeur et de la concentration des mêmes espèces dissoutes dans l'eau à l'équilibre.

Le coefficient de partage du carbone organique (K_{oc}) indique la proportion des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment. Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) permet d'estimer la migration des HAP vers des lipides. Ces propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire moléculaire du HAP considéré. La faible hydrosolubilité des HAP et leur masse volumique, supérieure à 1, permet de les classer dans la famille des phases liquides non aqueuses (DNAPL: dense non aqueous liquid phase)[7].

Etant hydrophobes, liposolubles et généralement volatils, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques[8].

I.1.2.2. Propriétés chimiques

Les HAP peuvent être classés en trois groupes (Figure I.1) basés sur le nombre de cycles aromatique qu'ils contiennent et leurs masses molaires moléculaires :

HAP de faibles masses molaires moléculaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène de solubilité et volatilité les plus élevées.

HAP de masse molaire moléculaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 1 cycle) fluoranthène, pyrène.

HAP de masse molaires moléculaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles) : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b) fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène de sorption la plus forte.

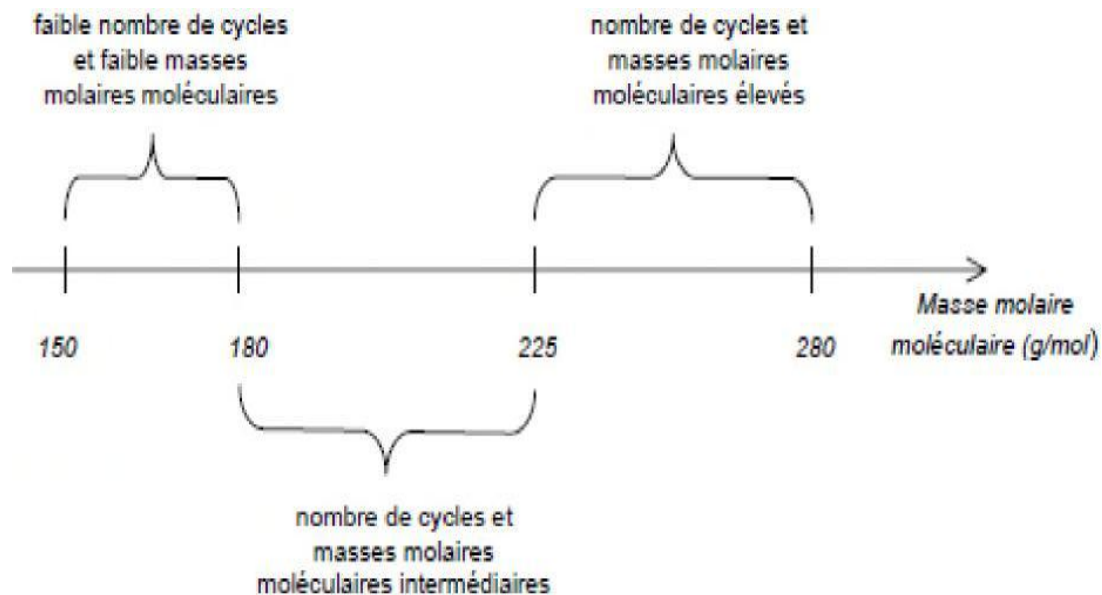


Figure I.1 : Trois groupes de HAP sont à considérer En fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

I.1.3. Toxicité des HAP

Les HAP peuvent être à l'origine d'une toxicité aiguë et surtout d'une toxicité chronique.

Toxicité aiguë :

Ces substances contribuent fortement à la réduction du développement de tous les organes ainsi qu'à une pigmentation locale de la peau. L'exposition simultanée aux HAP et aux UV peut provoquer une dermatite phototoxique accompagnée de conjonctivite. Cette toxicité est très modérée et aucun cas de décès, avec en particulier une diminution des immunoglobulines G et A sériques qui a été ressentie chez des travailleurs dans une fonderie[9].

Toxicité chronique :

Des études épidémiologiques ont montré une association entre des niveaux d'expositions professionnelles élevées aux HAP chez les travailleurs de certains secteurs industriels (cokerie, fonderie, utilisation de dérivés de houille ...) et une augmentation des risques de cancer du poumon, de la vessie et de la peau. Des effets tératogènes et

toxiques pour le fœtus ont été mis en évidence chez l'animal. Chez l'homme, des études sont actuellement en cours [9].

I.1.4. Origine des HAP dans l'environnement

Bien sûr, les HAP sont présents dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre, y compris dans les combustibles fossiles. Ces composés ont des origines naturelles très diverses : incendies forestiers, activité volcanique, processus géochimiques, etc... Toutefois, une grande partie de ces substances est anthropique et découle principalement des processus de pyrolyse ou de combustion, employés dans l'industrie, les transports ou le chauffage. Parmi les méthodes de pyrolyse, les usines à gaz et les cokeries anciennes ont constamment contaminé les sols de leurs sites industriels avec des HAP.

Le traitement thermique du charbon de houille à haute température était l'objet de ces activités. Cette transformation thermique des charbons donnait naissance au coke (longtemps utilisé comme combustible) et au gaz qui, une fois épuré, servait à l'éclairage des villes. Dans le même temps, cette méthode thermique provoquait la création de goudron et d'autres substances chimiques en quantités plus faibles (benzols, ammoniac, hydrogène sulfuré, phénols et acides cyanhydriques).

I.1.5 Le naphthalène

Le naphthalène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) à deux cycles benzéniques. C'est un des composés les plus volatils de cette famille chimique. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le naphthalène dans le groupe 2B « cancérigène possible »[11]. Cette conclusion est semblable à celle à laquelle a abouti en septembre 2004, un groupe d'experts de l'agence de l'environnement des Etats-Unis (US-EPA). Le naphthalène est classé cancérogène de catégorie 3 (Carc. 3) par l'Union européenne (UE). Il n'est pas mutagène.

I.1.5.1 Utilisation du naphthalène

Le naphthalène est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication des nombreux composés organiques, notamment [10]:

- Anhydride phtalique.
- Colorants azoïques.
- Naphthalène sulfonates (plastifiant pour bétons), agent de tannage dans l'industrie de cuir, dispersants dans les caoutchoucs ...)

- Solvants (hydro-naphtalènes)
- Insecticides (1-naphtyl-N-méthylcarbamate).

Il est également utilisé comme répulsif pour les mites (boule de naphtaline antimites), en pyrotechnie pour réaliser des effets spéciaux au cinéma, ainsi que dans les meules abrasives.

I.1.5.2 Propriétés physiques et chimiques du naphtalène

a- Propriétés physiques

Le naphtalène se présente sous formes solides variées (cristaux, poudres, aiguilles, écailles), de couleur blanche et d'odeur caractéristique de goudron, détectable à de faibles concentration (de l'ordre de 0.1 ppm). Il se sublime à température ambiante en émettant des vapeurs[11].

Très faiblement soluble dans l'eau (de l'ordre de 30 mg/l), le naphtalène est soluble dans la plupart des solvants organiques (moyennement dans les alcools et le benzène et extrêmement dans l'éther et le tétrachlorure de carbone). Le Tableau I.4 présente les principales caractéristiques physiques du naphtalène

Tableau I.3 : les principales caractéristiques physiques de naphtalène.

Masse molaire	128 g/mol
Point de fusion	80.2-80.3°C
Point d'ébullition	217.9 °C
Densité	1.025 à 1.162 (selon les sources)
Densité de vapeur (aire=1)	4.42
Tension de vapeur	7.2 Pa à 20°C 10.5 Pa à 25°C 768 Pa à 75°C 2.5 kPa à 100°C 16.2 Kpa à 150°C
Coefficient de partage log Pow	3 à 3.7 (calculé selon les sources) 3.4 à 3.7 (expérimentale selon les méthodes)
Point d'éclair en coupelle fermée	79 à 88 °C (selon les sources)
Température d'auto-inflammation	526 à 587 °C
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)	
Limite inférieure	0.9%
Limites supérieure	5.9%

b- Propriétés chimiques

Le naphtalène brûle avec une flamme très fuligineuse en dégageant une fumée âcre très dense ; sa décomposition thermique donne naissance à des gaz et vapeurs toxiques, notamment de monoxyde de carbone. Il réagit violemment avec les oxydants forts, l'anhydride

chromique, le chlorure d'aluminium et le chlorures de benzoyle. Le naphthalène fondu peut, au contact de l'eau et à des températures supérieures à 110°C, engendrer la formation de mousses pouvant être responsables de surpressions. Ainsi le naphthalène fondu peut attaquer certaines catégories des plastiques, caoutchoucs et de revêtements.

La pénétration du naphthalène dans l'organisme peut se faire soit par inhalation d'air contenant du naphthalène, par ingestion accidentelle ou par contact dermatologique. Dans les cas extrêmes, l'inhalation d'air contenant des concentrations élevées de naphthalène peut entraîner divers effets néfastes sur la santé, tels que des maux de tête, des nausées, de la confusion, des convulsions et un coma.

Les concentrations élevées de naphthalène peuvent aussi entraîner une anémie hémolytique (maladie du sang), avec des signes tels que la fatigue, le manque d'appétit, la pâleur de la peau et l'agitation. Les expositions prolongées peuvent avoir des conséquences sur le système nerveux périphérique, les reins et le foie.

Le naphthalène peut provoquer des douleurs abdominales, des nausées et des vomissements, la diarrhée, la fièvre, du sang dans l'urine, l'anémie hémolytique, la jaunisse et dans les cas les plus graves des convulsions et le coma. Le contact cutané avec le naphthalène peut provoquer une irritation de la peau et entraîner une dermatite. L'exposition aux yeux peut entraîner une irritation et causer des dommages à la cornée. L'exposition prolongée peut entraîner la formation d'une cataracte chez un individu sain.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer a désigné le naphthalène comme cancérigène possible. Cependant, l'exposition au naphthalène à des niveaux de fond normaux, ne devrait pas avoir d'effet néfaste sur la santé humaine [12].

I.1.5.4 Effets sur l'environnement

Un niveau élevé d'exposition au naphthalène est nocif pour la faune, notamment les organismes aquatiques. Il se décompose cependant rapidement dans l'environnement et ainsi que de très grands rejets (d'un déversement accidentel, par exemple) peuvent être détruits.

Il se décompose dans l'air par l'humidité et la lumière du soleil en quelques jours seulement. Les sols sont peu liés au Naphthalène, mais il peut s'infiltrer facilement dans les eaux de surface, où il est décomposé par les microorganismes. L'accumulation du Naphthalène dans la faune ne se produit pas par contact direct, mais peut être transmise par contamination.[12].

I-2 Présentation de plante utilisée

I-2-1. Cyprès de l'Atlas

Au pays du Maghreb, les cupressacées notamment le thuya, les genévriers et le Cyprès de l'Atlas constituent la majorité des formations forestières et pré-forestières en zone montagneuse sèche (le cas de la région de Tiaret, Algérie). Ces formations sont d'une très grande importance sur les plans écologiques et économiques, mais aussi à travers leur rôle de protection contre les processus de désertification et d'érosion, très dynamique dans ces régions [13].

En effet, le cyprès de l'Atlas constitue l'espèce endémique du Haut Atlas Occidental la plus importante pour ces potentialités forestières.

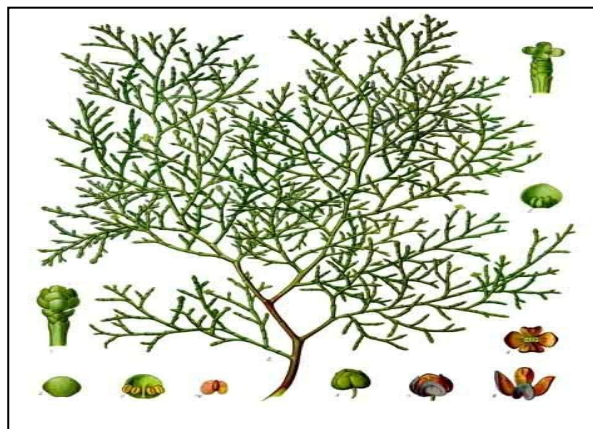


Figure I-2 : cyprée de l'Atlas

I-2-2. Genre Cupressus

Le genre Cupressus a une extension importante dans le monde mais discontinue. Il est l'un des genres de l'élément tertiaire. Il comprend une vingtaine d'espèces. La taxinomie de ce genre pose un problème; faute de critères objectifs suffisant d'une part et de la proximité et des lieux de parenté entre ses différentes espèces d'autre part. Ces ressemblances accentuent l'intérieur des différents groupes géographiques du genre cupressus [14]. Trois groupes géographiques ont été nettement différenciés notamment [15]:

- Le groupe américain (Californie, Arizona, Mexique) est le plus varié avec une quinzaine d'espèces dont *C. arizonica* Greene, Bull, *C. lusitanica* Miller et *C. macrocarpa* Hartweg.

- Le groupe asiatique, encore mal connu, est sans doute le plus répandu, territorialement. Il s'étend au sud de l'Himalaya et en Chine et il comprend cinq espèces dont certaines sont bien développées telle que *C. torulosa*, *D. Don* ou à port très ornemental comme *C. cashmeriana*.

- Le groupe afro-méditerranéen est surtout représenté par *C. sempervirens* L et ses formes botaniques et deux autres espèces très voisines à savoir *C. atlantica* et *C. dupreziana* A. Camus (1988)[16], ces trois espèces sont probablement originaires d'un même ancêtre.

I-2-3. Caractéristiques, intérêts du cyprès de l'Atlas

Le Cyprès de l'Atlas est appelé «Azala» en berbère, « Saraou » en langue algérienne arabe et « Arar » en dialecte.

C. atlantica est classé parmi les 17 espèces forestières mondiales dont le patrimoine génétique s'appauvrit (FAO, 1976). Cette situation est largement due à sa faible régénération naturelle couplée avec une grande pression anthropozoïque et avec la dégradation de l'habitat[17].

I-2-4. Importance socio-économique

Le Cyprès de l'Atlas est une espèce qui pousse dans les conditions les plus marginales de la région méditerranéenne. Cette espèce endémique, adaptée aux conditions sévères de xérophile, constitue incontestablement l'une des espèces nobles du pourtour méditerranéen. En plus de cette importance naturelle et patrimoniale, les formations du cyprès jouent un rôle de conservation particulièrement important dans la protection des habitats écologiques et des sols (lutte contre l'érosion) dans une zone susceptible à l'érosion (pente longue et raide, terrain accidenté, continentalité importante...). Dans ces conditions difficiles, le Cyprès de l'Atlas de l'Algérie, espèce ligneuse, présente de nombreuses qualités que l'on peut résumer comme suit :

- Son bois durable, parfumé, a toujours été recherché pour son fût droit et rectiligne utilisé comme madriers et soliveaux. Les petites perches sont destinées pour la confection et l'aménagement des maisons.

- Utilisation double de son feuillage : d'une part comme source fourragère pour le cheptel constitué principalement de caprins. D'autre part, il est utilisé en médecine algérienne traditionnelle. On pratique, également, des massages du dos avec ce feuillage imbibé d'eau. En outre, la décoction des cônes est employée, comme anti-diarrhéique et antihémorragique[17].

I-3 La catalyse et les catalyseurs.

I-3-1 Définition.

Le phénomène de catalyse a été décrit pour la première fois par Berzelius, en 1835. On appelle catalyse l'augmentation de la vitesse d'une réaction sous l'action d'une espèce chimique, appelé catalyseur, qui n'intervient pas dans le bilan réactionnel. L'action d'un catalyseur est uniquement de nature cinétique. En effet, un catalyseur ne fait qu'augmenter, parfois de façon très importante, la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible. En aucun cas un catalyseur ne peut rendre possible une réaction qui est thermodynamiquement très défavorable. En d'autres termes, le catalyseur modifie la valeur de la constante de vitesse d'une réaction, mais ne change rien à la constante d'équilibre de la réaction. En conséquence, l'utilisation d'un catalyseur ne permet pas d'augmenter le rendement d'une réaction. Par exemple, l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle en acide éthanoïque et en éthanol [18]:

Est un équilibre tel que la proportion d'ester est de 66% à l'état final. Dans l'eau pure, l'équilibre est atteint en plusieurs mois à température ambiante. En présence d'ions H^+ , le même équilibre est atteint après quelques heures.

I-3-2 Mécanisme d'action d'un catalyseur

Un catalyseur modifie le mécanisme de la réaction, en remplaçant une étape élémentaire difficile, c'est à-dire dont l'état de transition est élevé en énergie, par des étapes élémentaires plus faciles, mettant en jeu des états de transition plus bas en énergie.

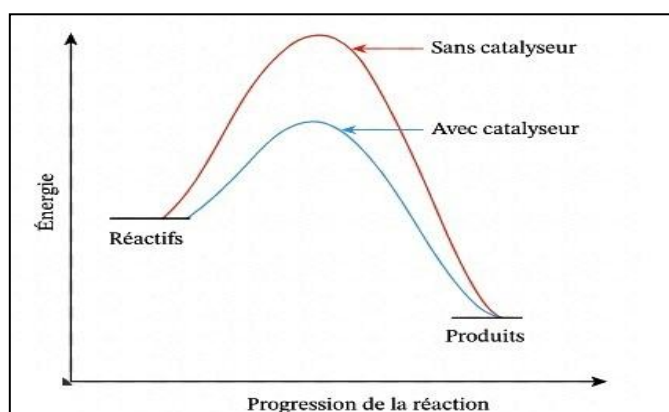


Figure I-3 : schéma de mécanisme de catalyseur

I-3-3 Récupération du catalyseur

Dans la mesure où le catalyseur n'intervient pas dans le bilan réactionnel, c'est qu'il est régénéré au cours du mécanisme. En théorie, il suffit donc d'une très petite quantité de catalyseur par rapport à la quantité de réactif, pour que l'effet soit sensible.

La réalité est moins simple, principalement pour deux raisons.

- Le catalyseur peut être piégé dans les produits de la réaction, et donc inaccessible pour d'autres réactifs. C'est ce qui se passe dans la synthèse de plastique, comme le polyéthylène, où le catalyseur (le titane Ti dans certains procédés) se trouve au cœur de boulettes de plastique.
- La durée de vie du catalyseur n'est pas infinie. Sous l'action des conditions opératoires (température, pression), ou d'espèces chimiques présentes, son efficacité diminue avec le temps ; on parle de vieillissement du catalyseur.

Il est donc fréquent dans les procédés industriels que le catalyseur soit utilisé en quantité importante.

I-3-4 Catalyse homogène et catalyse hétérogène

Lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase physique, la plupart du temps liquide, mais aussi gazeuse, on parle de catalyse homogène.

À l'inverse, lorsque le catalyseur se trouve dans une phase physique différente des réactifs, on parle de catalyse hétérogène. Dans ce dernier cas, le catalyseur est très souvent solide, les réactifs et les produits se trouvant dans une phase liquide ou gazeuse au contact de ce solide. Dans le cas d'une catalyse hétérogène, la récupération du catalyseur est nettement facilitée. Dans les processus industriels, le catalyseur solide est fixe dans un réacteur, les réactifs passant continûment au travers ou au-dessus de lui.

La catalyse enzymatique est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. En effet, quoiqu'elles soient dissoutes, les enzymes sont souvent de taille importante par rapport aux réactifs ; les réactions à leur surface s'apparentent alors à des réactions à la surface d'un solide.

I-3-5 Propriétés des catalyseurs

D'une manière générale, un catalyseur est caractérisé par les propriétés suivantes :

L'activité : capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits.

La sélectivité : Il oriente le système vers l'un des nombreux produits possibles. L'intérêt des catalyseurs est la sélectivité de leur action [24].

La stabilité : elle mesure la durée pendant laquelle un catalyseur conserve ses propriétés catalytiques [6].

I-4 Nanoparticules

I-4-1 Généralités

Les nanotechnologies sont l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années. Définie par Ferrari comme étant la science impliquant la manipulation de la matière fabriquée par l'homme à l'échelle nanométrique, les nanoparticules (NPs) possèdent au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les NPs possèdent des propriétés qui résultent du fait de leur très petite dimension qui se situe entre les atomes et les molécules. La taille nanométrique de ces particules leur confère une grande aire de surface car la majorité des atomes les composants se retrouvent à leur surface. Ainsi, plus grande est l'aire de surface, plus grand sera le nombre d'atomes se trouvant au pourtour des NPs, leur allouant des propriétés réactives prééminentes par rapport à leurs homologues micrométriques. De plus, de nombreuses autres propriétés comme la chimie de surface, la biodégradabilité, le nombre, la forme, la solubilité, la conductivité, la charge de surface, les composants chimiques, la présence d'une couche externe protectrice, leur confèrent des propriétés particulières telles que d'échapper au système immunitaire et la possibilité de traverser la barrière hémato-encéphalique.

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ». La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m²/cm³. Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [19].

I-4-2 Classes de nanoparticules

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

Les nano-objets : qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

Les nanoparticules : qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc ;

Les nanofibres, nanotubes : nanofilaments ou nano-bâtonnets qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;

Les nano-feuillets : nano-plats ou nano-plaquettes qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.).

Les nano-objets : peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

Les matériaux nanostructurés : qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

Les agrégats et agglomérats de nano-objets : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.

Les nanocomposites : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.

Les matériaux nanoporeux : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « nanomatériaux manufacturés ».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle, appelés parfois particules ultrafines, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc.

Enfin, des particules ultrafines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.

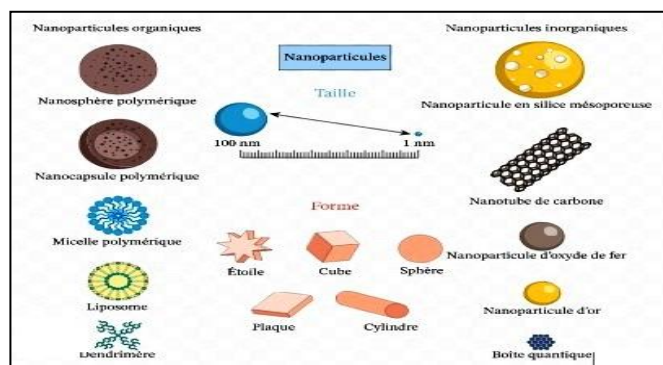


Figure I-4 : les classes des nanoparticule

I-4-3 Application des nanoparticules

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux

secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique.

I-4-4 Procédés de synthèse des nanomatériaux

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

I-4-4-1 Procédés par voie physique

- L'évaporation/condensation,
- L'ablation laser,
- La décharge électrique,
- Les flammes de combustion,
- La pyrolyse laser,
- Les micro-ondes,
- L'irradiation ionique ou électronique,
- La décomposition catalytique,
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.
- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- Les réactions en milieu liquide : coprécipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- Les réactions en milieu solide,
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique,

I-4-5 Procédés par voie chimique

Les techniques de synthèse qui sont largement utilisées par la voie chimique sont :

I-4-5-1 Voie Sol-gel

Le procédé sol-gel, également connu sous le nom de dépôt en solution chimique, est une technique chimique par voie humide qui se fait à basse température offrant la possibilité de synthétiser des oxydes avec diverses formes telles que des monolithes, des films minces, des fibres ou encore des poudres [20]. Ce procédé est principalement utilisé pour l'élaboration des nanomatériaux à partir d'une solution chimique (appelée sol) qui agit en tant que précurseur (généralement des alcoxydes métalliques où des chlorures métalliques sont utilisés) pour obtenir un réseau intégré (ou gel) suite à la polymérisation [21]. Ce procédé se réalise principalement à l'aide d'une série des réactions chimiques telles que l'hydrolyse et la

condensation où une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en solide, généralement à une température ambiante, pour former soit un réseau solide élastique ou une suspension colloïdale (dispersion). Cependant, ce procédé nécessite un temps de processus très long et une maîtrise parfaite des différents critères chimiques tels que les quantités de l'eau et du solvant qui régissent la composition structurale des NPs. En plus l'utilisation de précurseurs est très coûteuse, ce qui rend son utilisation très limitée.

I-4-5-2 Dépôt-précipitation

Cette technique consiste à la précipitation d'un hydroxyde de métal ou de carbonate sur les particules d'un support en poudre par l'intermédiaire d'une réaction entre le précurseur du métal et une base. Ce procédé est efficace pour produire des NPs d'or hautement actives et infiniment dispersées sur le support [22]. La méthode de dépôt-précipitation dépend de plusieurs paramètres influençant la formation des NPs tels que la valeur du pH, la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur, le temps de contact, la concentration des réactifs chimiques mis en jeu[23]. La méthode mentionnée se base sur la préparation d'une solution aqueuse d' HAuCl_4 , laquelle on ajuste son pH à une valeur comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , urée, ect...) avant ou après l'ajout du support à la solution. Ce mélange de supports/précurseurs est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution. Puis, le solide récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné ou réduit. Cette technique est favorable lorsque le pH au point de charge nulle (pHPCN) des supports utilisés est supérieur à 5 tels que les supports des oxydes métalliques comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO et Al_2O_3 . Cependant, cette manière de préparation est inefficace dans les cas des supports de SiO_2 (pHPCN=2) ou des charbons actifs [23].

I-4-5-3 Coprécipitation

L'élaboration des NPs d'or dispersé sur un support par la technique de coprécipitation consiste à réunir dans une même solution aqueuse les éléments, le précurseur d'or et le support afin qu'ils réagissent entre eux pour créer le produit final[23]. Avec cette méthode de synthèse, les précurseurs des supports peuvent être utilisés sous forme des solutions de nitrate des métaux de transition (comme le fer, le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt) et aussi les métaux comme l'aluminium, le magnésium, le zinc, l'étain et le cérium sont les précurseurs du support les plus utilisés. Le carbonate de sodium et le carbonate ou

l'hydroxyde d'ammonium ou encore la soude sont les agents basiques les plus utilisés pour faire augmenter le pH durant la précipitation [81].

I-4-6 Synthèse hydrothermale classique

La synthèse hydrothermale est une méthode de synthèse chimique qui implique des réactions chimiques en présence d'eau à des températures et pressions élevées. Cette technique est couramment utilisée pour synthétiser des matériaux cristallins, y compris les minéraux, les oxydes métalliques, et divers composés inorganiques.

La synthèse hydrothermale de poudres monodisperses de ZnO s'est accélérée entre la fin des années 1990 et le début des années 2000, avec cependant quelques publications parues dans les années 1980[24]. La majorité des articles évoque l'influence des conditions de synthèse hydrothermale (le pH, la température, la nature des précurseurs ou encore la présence de surfactant) sur la morphologie et la taille des particules[24]. Dans le cas d'une synthèse hydrothermale libre de toute substance organique, un mécanisme de croissance des nanoparticules de ZnO a été proposé en conditions sous-critiques[25]. La modification de la morphologie des particules de ZnO en fonction du pH s'explique par l'évolution de la nature et de la proportion des espèces solubles du zinc en solution. En effet, l'augmentation du pH favorise la formation en solution d'espèces telles que $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Cette dernière espèce a été considérée par Li et al. Comme étant responsable de la croissance des particules[24].

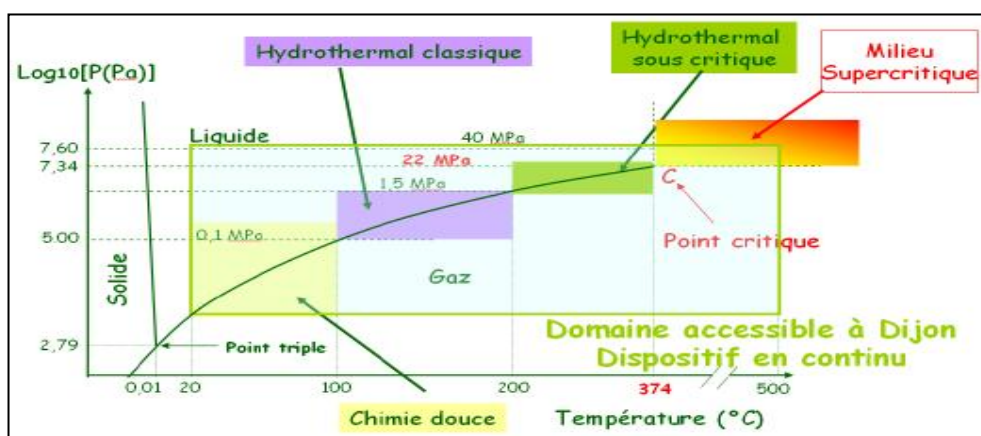


Figure I.5: Mécanisme de germination-croissance de particules de ZnO pour la synthèse en condition hydrothermale (sans substances organiques) proposé par Zhang et al. (Zhang, 2004b)

I.5. La Photocatalyse hétérogène

I.5.1. Principes et généralités

La photocatalyse implique la combinaison de la photochimie avec la photocatalyse, dans les deux cas, lumière et catalyseur sont nécessaires pour atteindre ou accélérer une réaction chimique. Ainsi, la photocatalyse peut être définie comme l'accélération d'une photo réaction par un catalyseur[26].

La photocatalyse hétérogène a été un mécanisme largement utilisé pour avoir des degrés élevés de conversion et de minéralisation des HAP, dans le processus, une source d'énergie lumineuse est nécessaire pour activer les catalyseurs et pouvoir effectuer la dégradation, cette énergie lumineuse nécessaire est de l'intervalle ultraviolet et visible, , en fonction du catalyseur utilisé et compte tenu du fait que seulement 5% de la lumière solaire est ultraviolette, des efforts sont faits pour activer les catalyseurs avec de la lumière visible[3]. Comme indiqué plus haut, la photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur appelé aussi catalyseur [27]. Il faut en effet qu'il y ait un transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir une réaction. L'adsorption est donc la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [28].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [29] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les catalyseurs possèdent deux bandes énergétiques importantes, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), chacune ayant un niveau énergétique différent, la différence énergétique entre ces bandes étant appelée un gap ou bande d'énergie interdite [30]. Lorsque le catalyseur est irradié avec des photons d'énergie égale ou supérieure à sa bande interdite, les électrons de la BV passeront à BC à travers la bande interdite, laissant des trous positifs, et cette étape est appelé réduction (Figure I.7).

En raison de la réduction, les électrons et les trous générés conduisent à la formation d'espèces à oxygène réactif (ROS) telles que O₂ et OH (oxydation). Le type de ROS dépend du type de matériau et des photons irradiés. La formation de ROS est le résultat significatif de la photocatalyse, car elle peut avoir divers effets, tels que la dégradation du polluant [31] et l'activité antibactérienne [32].

Un processus typique de photocatalyse est présenté à la figure (I.7).

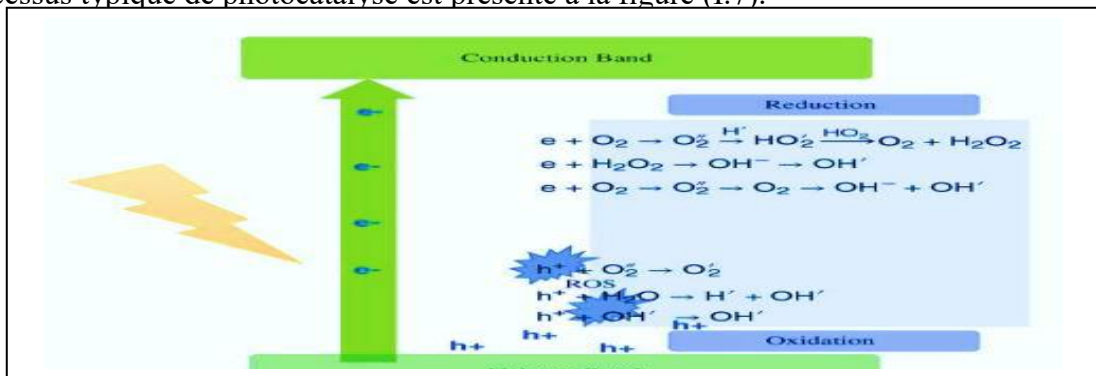


Figure I.6: Mécanisme du processus photo-catalytique comprenant des réactions Chimiques [33]

I.5.2 Choix du photo-catalyseur

Les semi-conducteurs tels que TiO₂, ZnO, CdS, SnO₂ ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photo-catalyseurs. Le choix d'un photo-catalyseur dépend de sa stabilité chimique dans une solution aqueuse et doit avoir un aspect non toxique, un coût relativement faible, une disponibilité dans le commerce et une activité photo-catalytique importante [34].

Le tableau (I.7) présente quelques semi-conducteurs ainsi que leurs bandes d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photo-catalytique[35].

Tableau I.4 : Energie de bande interdite et longueur bande de quelques Semi-conducteurs

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
TiO ₂	3.2	390
CdO	2.1	590
Fe ₂ O ₃	2.2	565
ZnO	3.2	390
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365

I.5.3 Les facteurs influencent la photocatalyse hétérogène

Les facteurs influencent la cinétique d'oxydation photo-catalytique des composés organiques en solution aqueuse, sont [36]

- La concentration en catalyseur.
- La masse du catalyseur mise en jeu.
- Le pH.
- La longueur d'onde et le rayonnement lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température.

I.5.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

L'utilisation de cet outil technologique présente l'avantage d'exiger une source d'énergie gratuite et inépuisable comme l'énergie solaire, étant un processus non sélectif pour l'oxydation et la minéralisation de pratiquement n'importe quel composé organique, ainsi que son application à des niveaux de concentration de polluants où d'autres techniques sont inopérantes [37].

En contrepartie, parmi les principaux problèmes rencontrés dans l'application de la photocatalyse hétérogène en milieu aqueux, on peut citer la difficulté à gérer de grands volumes d'eau, un processus efficace de séparation du photocatalyseur du milieu une fois le processus terminé, ainsi que la nécessité d'augmenter l'efficacité photocatalytique du semi-conducteur préparé car il ne fonctionne que pour de faibles concentrations de polluants [3].

I.6. Les méthodes d'analyse

I.6.1 Diffraction de Rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...), du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques au type de réseau et du système cristallin [38].

I.6.1.1 Principe de la DRX

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances inter réticulaires ». Généralement, ces distances sont notées (d). Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X. Cette technique fournit des informations sur la structure cristalline des matériaux et permet ainsi de les caractériser. Par exemple, elle peut fournir des informations concernant leur texture et leur degré de cristallinité [4,55].

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter réticulaires. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L.

Bragg. Son principe et l'utilisation qu'on en fait aujourd'hui de façon standard, sont résumés dans la relation de Bragg[18].

I.6.1.2 La Loi de Bragg

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ comprise entre 0,1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l), que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg. Les angles de Bragg sont définis par l'équation (I.3), qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans [18] qui diffractent ces rayons.

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

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d : la distance inter-réticulaire, θ : l'angle d'incidence des rayons X, n : l'ordre de diffraction.

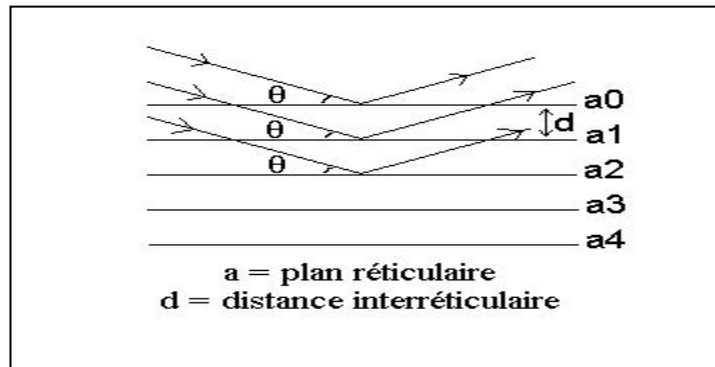


Figure I.7 : Principe de la loi de Bragg[18]

Grâce à un détecteur de type Geiger de rayon X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié. En mesurant les angles correspondant aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg, les distances inter-réticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon. De cette façon, on peut remonter jusqu'à la structure cristallographique et aux paramètres de maille définissant le réseau auquel appartient un matériau.

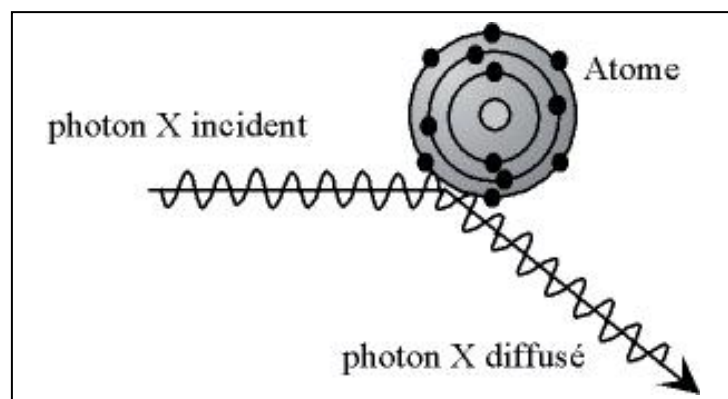


Figure I.8 : Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie

I.6.2 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.

I.6.1.1 Le domaine spectral UV-Visible

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- UV (185-350 nm).

- VISIBLE (350-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

I.6.1.2 Analyse quantitative et loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer- Lambert)

Les mesures de l'UV-Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans des conditions strictes, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de Beer- Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (I.4)$$

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

L : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

Où :

$$A = \log_{10} I_0/I \quad (I.5)$$

$$T = I/I_0 \text{ ou } T\% = I/I_0 \times 100 \quad (I.6)$$

D'où : I_0 : Intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

I : Intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

T : Transmittance (sans dimension) et T% est le pourcentage de transmission.

I.6.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

I.6.3.1 Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. La spectroscopie IR est fondée sur le principe que les molécules absorbent des fréquences qui sont caractéristiques de leur structure. Ces absorptions sont des fréquences résonantes, c.à.d. la fréquence de la radiation absorbée correspond à l'énergie de transition de la liaison vibrante. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons.

References :

1. May, P., Les effets d'une co-exposition à des PCBs (DL et non DL) et au benzo (a) pyrène sur l'adipogénèse et ses répercussions sur l'inflammation in vitro et in vivo, 2018, Aix-Marseille.
2. d'Ariane, F., Évaluation préalable finale Approche pour le secteur pétrolier Mazouts lourds [restreints à l'industrie] Numéros de registre du Chemical Abstracts Service.
3. Zaich, Y., et al., Adsorption et photodégradation sous irradiation solaire de quelques polluants organiques contenus dans les effluents liquides, 2022, Université de Jijel.
4. BARRIUSO, E., Influence des facteurs biogéochimiques et de l'ajout de biosurfactant sur la biodégradation des HAP dans des sols contaminés de manière diffuse, 2015, Université de Rouen.
5. Pimsee, P., Étude du comportement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) lors du déversement accidentel d'hydrocarbures en eaux continentales, 2014, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.
6. Orm, N.B., Nano-matériaux hybrides pour l'élimination de micro-polluants organiques (HAP) dans les effluents aqueux, 2012, Université Claude Bernard-Lyon I.
7. Navarrete, R.M.V., Décontamination De L'Air Ambient Et Diminution Des Odeurs Par Phytoremédiation Autour D'Une Usine De Traitement Et De Préservation Du Bois À La Créosote. 2018.
8. Chimjarn, S., Prélèvement simultané de nombreuses familles de molécules organiques sur des adsorbants à base de carbure de silicium (NMC@ SiC®): application à l'échantillonnage actif et passif dans l'air ambient, 2021, Université de Strasbourg.
9. Tarantini, A., Modulation de la génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en mélanges, 2009, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
10. Chevreuil, M., L'atmosphère, vecteur de micropolluants organiques aux écosystèmes. Actualité Chimique, 2004: p. 40-48.
11. Tremblay, P.-Y., et al., Exposition chronique au naphthalène. Bulletin d'information toxicologique, 2012: p. 9.
12. NEDELLEC, V., Evaluation De L'Etat Des Milieux Et Des Risques Sanitaires Pour Les Installations De Bonilait. 2017.
13. El Wahidi, F., Le cyprès de l'Atlas. Intini M., Raddi P., Andréoli C. Les espèces de cyprès. Cyp-Med-Interreg III B MedOcc, 2004.

14. Ouahmane, L., Rôles de la mycorhization et des plantes associées (lavande et thym) dans la croissance du cyprès de l'Atlas (*Cupressus atlantica* G.): conséquences sur la biodiversité rhizosphérique et la réhabilitation des milieux dégradés. Faculté des Sciences SEMLALIA, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, 2007.
15. KADDOURI, M., Ecologie de *Gonaspidiotus minimus* (Homoptera: Diaspididae) sur le cyprès vert *Cupressus sempervirens* dans l'arboretum d'El merdja (W. Blida), 2008, INA.
16. Camus, A., Institut National de Recherche Forestière.
17. Arjouni, Y., et al., Contribution à l'amélioration de la germination chez une endémique forestière du Maroc, le cyprès de l'Atlas. *Ecologia mediterranea*, 2013. **39**(1): p. 201-208.
18. Belmerabet, N., M. Haniech, and F.E. Bouremmad, L'étude de l'effet de la température de la solution d'activation sur les propriétés catalytiques d'une montmorillonite, 2021, Université de Jijel.
19. BOUKHATEM, F., Contribution à l'étude de la stabilité thermique et de la vibration libre des nano-structures incorporée dans un milieu polymère, 2021.
20. Almeida, R.M. and M.C. Gonçalves, Sol-gel process and products. *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, 2021. **2**: p. 969-979.
21. Bokov, D., et al., Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021. **2021**: p. 1-21.
22. Mul, G. and J.A. Moulijn, Preparation of supported metal catalysts. *Supported Metals in Catalysis*, 2005: p. 1-32.
23. Abassi, A., Effet de la morphologie des nanoparticules de CeO_2 et $\text{Zr}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{O}_2$ sur l'activité catalytique dans l'oxydation du CO, 2015, Université Laval.
24. Piolet, R., Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique: compréhension des étapes de germination et de croissance, 2014, Université de Bourgogne.
25. Zhang, Y. and M. Muhammed, Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, 2001. **60**(3): p. 215-236.
26. Mana, F.E., M. Tekkouk, and H.E. LAHMAR, Fabrication de la nouvelle Hétérojonction $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{AgCl}$ et étude de son effet en photo-dégradation solaire d'un polluant organique, 2023, Université de jijel.

27. Maatallah, N., M. Taouza, and S. SOUILEM, Synthèse et caractérisation physique et chimique de l'oxyde de phosphore, 2021, Université Ahmed Draia-Adrar.
28. Klaewkla, R., M. Arend, and W.F. Hoelderich, A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems. Vol. 5. 2011: INTECH Open Access Publisher Rijeka.
29. Kou, J., et al., Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations. *Chemical reviews*, 2017. **117**(3): p. 1445-1514.
30. Jiménez-Relinque, E., I. Llorente, and M. Castellote, TiO₂ cement-based materials: Understanding optical properties and electronic band structure of complex matrices. *Catalysis Today*, 2017. **287**: p. 203-209.
31. Shkrob, I.A. and M.C. Sauer, Hole scavenging and photo-stimulated recombination of electron-hole pairs in aqueous TiO₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(33): p. 12497-12511.
32. DiMaria, D. and J. Stasiak, Trap creation in silicon dioxide produced by hot electrons. *Journal of Applied Physics*, 1989. **65**(6): p. 2342-2356.
33. Nivea, R., et al., Enhanced photocatalytic efficacy of heteropolyacid pillared TiO₂ nanocomposites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2014. **14**(6): p. 4383-4386.
34. Koe, W.S., et al., An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020. **27**(3): p. 2522-2565.
35. Kubacka, A., M. Fernandez-Garcia, and G. Colon, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical reviews*, 2012. **112**(3): p. 1555-1614.
36. Uyguner-Demirel, C. and M. Bekbolet, Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 2011. **84**(8): p. 1009-1031.
37. Kumari, P. and A. Kumar, Advanced Oxidation Process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2023: p. 100122.
38. Bouna, L., Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, 2012.

Chapitre II:

Etude Expérimentale

II.1 Introduction

La synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable dans la recherche ces dernières années, car ces procédures sont peu coûteuses et plus respectueuses de l'environnement. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules telle que l'Oxyde de Cadmium (CdO) et l'oxyde de zinc (ZnO) 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 CdO/ZnO.

II.1 Matériels et produits

II.1.1 Matériels et produits chimique

Tableau II. 1: Matériels et appareillages utilisée

Verrerie	Appareillages
- Bêchers	- Plaque chauffante et agitateur magnétique
- Eprouvettes graduées	- Ultrason « VWR. Ultrasonic Cleaner » d'une puissance de 45 KHz
- Burette	- Ampoule 12 V (irradiation lumineuse)
- Verre de montre	- Spectromètre UV Visible pour mesurer l'absorbance.
- Pipette	- Balance pour mesurer les masses
- Mortier	- Diffraction des rayons x DRX
- Erlenmeyer	- Spectromètre FTIR (pour effectuer l'analyse des fonctions chimiques)
- Buchner	- Centrifugeuse
- Fiole à vide	- Etuve « KOTTERMANN2712 ».
- Tubes à essai	

Tableau II. 2:Produits chimiques utilisée

Nom de produit	Composition chimique	Masse molaire g/mol	Marque
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128.17	MERCK ; Entzündlich
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 B DH CHEMICALS
Peroxyde d'hydrogène (30% dans l'eau)	H ₂ O ₂	34	SIALCHIM

II.1.2. 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. 1: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 antioxydants 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).

II.1.2.1 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. 3: 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.2 Les synthèses des catalyseurs (CdO, ZnO et CdO/ZnO)

II.2.1.1 Préparation de l'extrait de feuilles de plante

25g de poudre fine de plante ont été ajoutés à 400ml d'eau déionisée dans un bécher de 500ml. Le mélange a été agité pendant 2 heures à 80 °C. La couleur de la solution est devenue jaune pâle en raison de l'extraction des substances solubles des feuilles (extrait de feuilles de plante, LE).

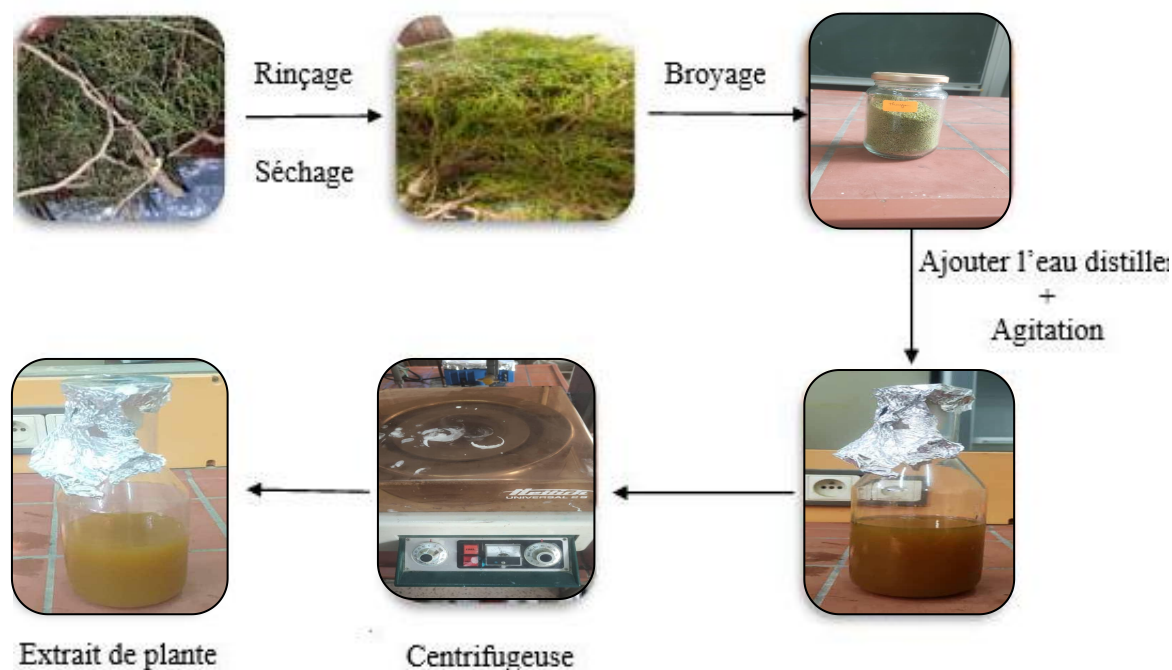


Figure II. 2: Préparation de l'extrait de la plante de Thuya de berbérie

II.3. Synthèse des nanoparticules CdO et ZnO par la méthode de co-précipitation

La méthode de co-précipitation est une technique très utilisée pour préparer les nanoparticules d'oxydes. Dans un premier temps, nous avons dissous une masse appropriée d'acétate de zinc ou d'acétate de cadmium dans 100 mL d'eau distillée pour obtenir une solution de 100 mL (0.5M). Sous agitation, dans un ballon de 200 mL placé dans un bain ultrason à température ambiante, nous avons ensuite ajouté goutte à goutte un volume de 25 mL de la solution d'extrait de plante jusqu'à ce que la solution change de couleur (formation des nanoparticules).

Le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol. La quantité obtenue a été séchée dans une étuve à une température de 70°C pendant une nuit, puis calcinée à une température de 400°C pendant 2 heures. Enfin, une masse d'oxyde a été obtenue et conservée pour une utilisation ultérieure.

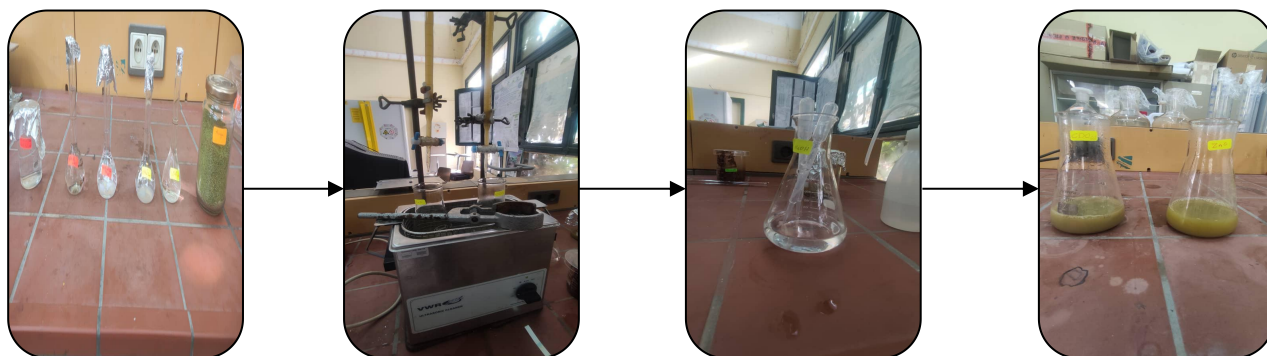


Figure II. 3:Préparation les nanoparticules CdO, ZnO et CdO/ZnO



Figure II.5 : Schéma centrifugation, filtration et calcination des nanocatalyseurs

II.4. Procédure de la photocatalyse des polluants organiques

Dans cette section, les nanocomposites CdO/ZnO synthétisé ont été utilisés comme catalyseurs pour la dégradation optique des polluants organiques 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.4.1 La photocatalyse des HAPs

Dans la photocatalyse des polluants organiques, nous avons étudié la photodégradation de polluants organiques (HAPs) dissous dans de l'eau/Méthanol, nous avons utilisé les nanoparticules (CdO/ZnO), pour évaluer l'effet de ces derniers à sur la dégradation des polluants ciblés durant une période de 90min. La figure II.8 suivante représente en détails le processus de dégradation :

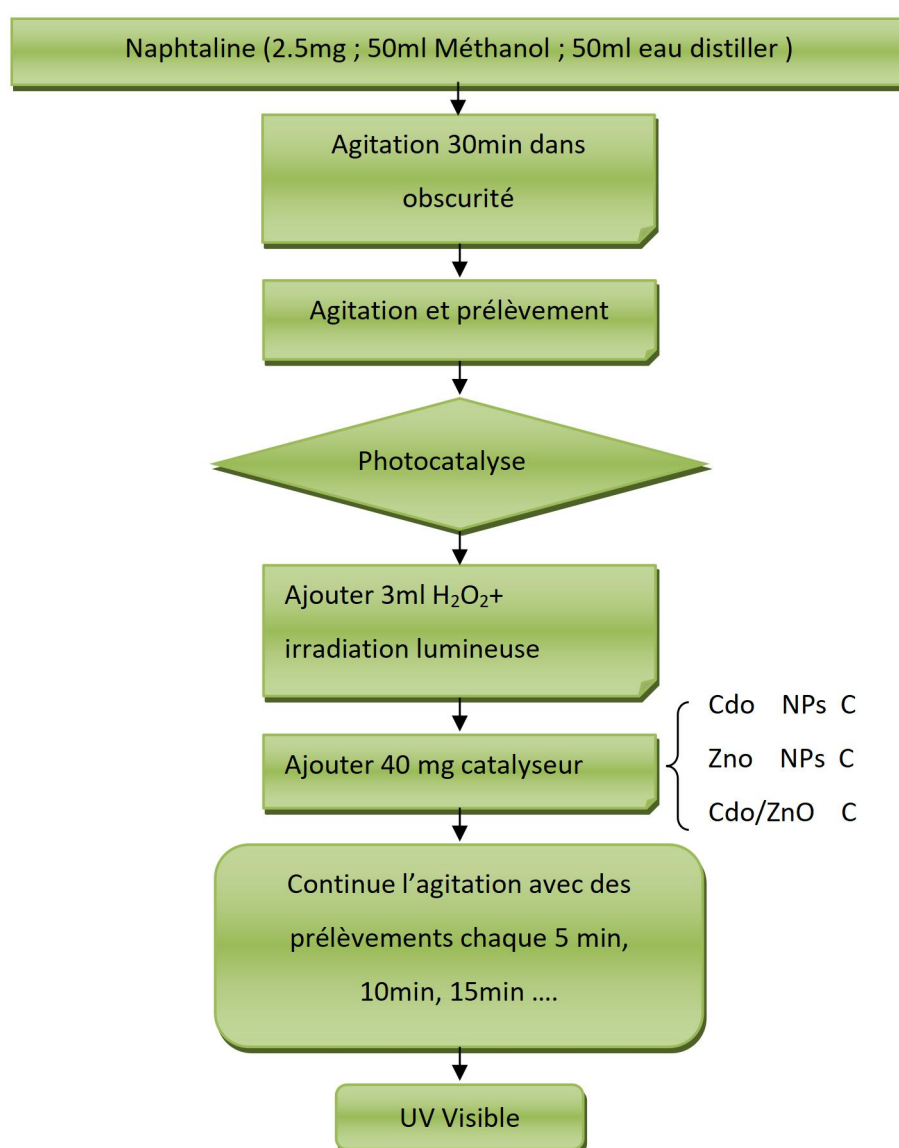


Figure II. 6: Schéma de protocole de photolyse et photocatalyse des polluants organiques dans l'eau



Figure II. 7: photocatalyseur des polluants organiques dans l'eau

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 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

Dans cette section, nous exposons et nous analysons les résultats des travaux expérimentaux menés dans le cadre de cette étude, portant sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs (ZnO, CdO et ZnO/CdO) ainsi que sur leur activité photocatalytique dans la dégradation du naphthalène, un hydrocarbure aromatique polycyclique, sous l'effet d'une irradiation LED visible de 12W.

III.1. Caractérisation des catalyseurs synthétisés

Dans le but de connaître les propriétés et les caractéristiques des matériaux synthétisés dans cette étude, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées, comme l'analyse par diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible (Uv-vis) et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

III.1.1 Analyse des catalyseurs par diffraction des rayons X

L'analyse cristallographique des catalyseurs synthétisés a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayonnement X (DRX) à poudre de marque BurkerD8. Les Figures III-1 (de 1 à 3) illustrent les diffractogrammes obtenus des échantillons de CdO, de ZnO et de composite CdO/ZnO.

III.1.1.1. Analyse de ZnO par DRX

Le diffractogramme XRD obtenu par l'analyse DRX de ZnO est présenté dans la figure III-1. Nous remarquons que tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés sur la structure hexagonale wurtzite de ZnO, ce qui est conforme à la norme JCPDS n° 36-1451. Les pics observés à 2θ : 31.6° , 35.42° , 36.0° , 47.52° , 56.49° , 62.77° , 67.86° et 68.93° , correspondent aux plans : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), et (201), respectivement, de la structure cristalline de wurtzite ZnO. Aucun pic de diffraction provenant d'autres formes cristallines n'est observé, ce qui démontre que l'échantillon est d'une grande pureté et d'une bonne cristallinité.

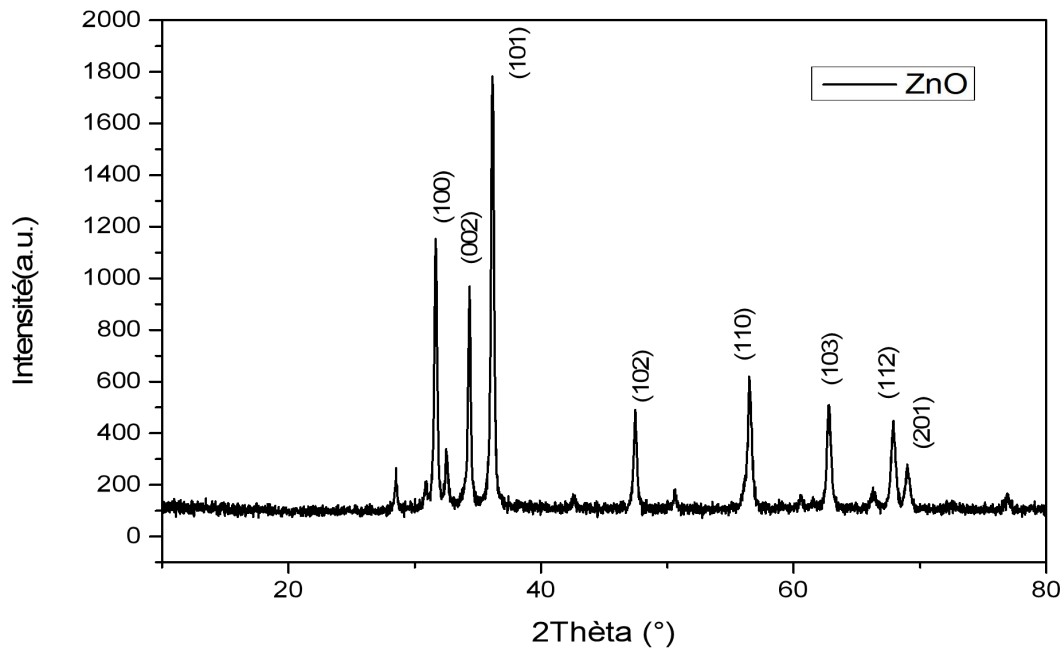


Figure III-1: Diagrammes de DRX de ZnO

III.1.1.2. Analyse de CdO par DRX:

Dans le cas du CdO, Le spectre DRX de diffraction de l'échantillon CdO représentée dans la figure III-2, montré la présence des pics intenses à $2\theta = 32.67^\circ$, 38.13° , 55.13° , 65.56° , et 69.03° de diffraction qui correspondent aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) du CdO. Ils correspondent bien à la structure cristalline cubique de CdO et aux données standard du (JCPDS 89-1397).

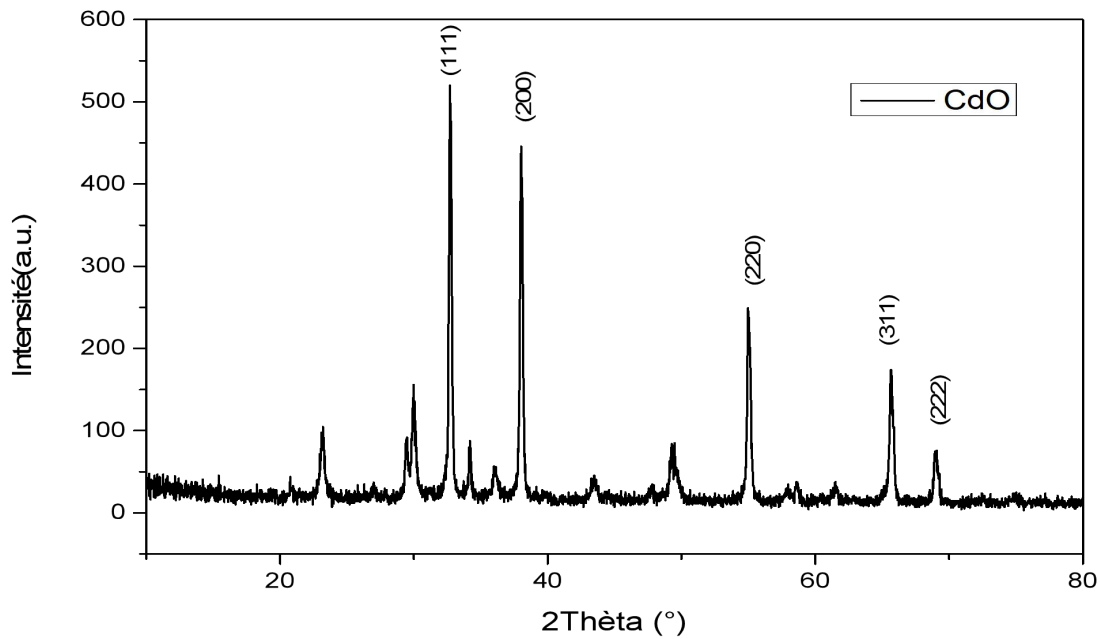


Figure III-2 : Diagrammes de DRX deCdO

III.1.1.3. Analyse de ZnO/CdO par DRX

Concernant les diffractogrammes obtenus pour le composite de CdO/MnO₂ avec deux proportions de masse différentes : CdO/ZnO (70/30) et CdO/ZnO (30/70), qui sont présentées dans la figure III-3. Nous remarquons la présence d'une série de pics de diffraction bien définis à 2θ à $12,64^\circ$ (003), $25,30^\circ$ (006), $42,02^\circ$ (015), $66,00^\circ$ (110) qui correspondent à la structure du ZnO. D'autre part, la présence des pics à 2θ à $33,26^\circ$ (111), $33,56^\circ$ (100), $55,47^\circ$ (220), $56,76^\circ$ (311) identifie la structure cristalline du CdO. Ces résultats nous confirment clairement l'existence des deux nanoparticules CdO et ZnO et leurs proportions dans les nanocomposites de CdO/ZnO. Ainsi, ces résultats indiquent la réussite de la synthèse et la formation de la phase cristallisée du nanocomposite CdO/ZnO.

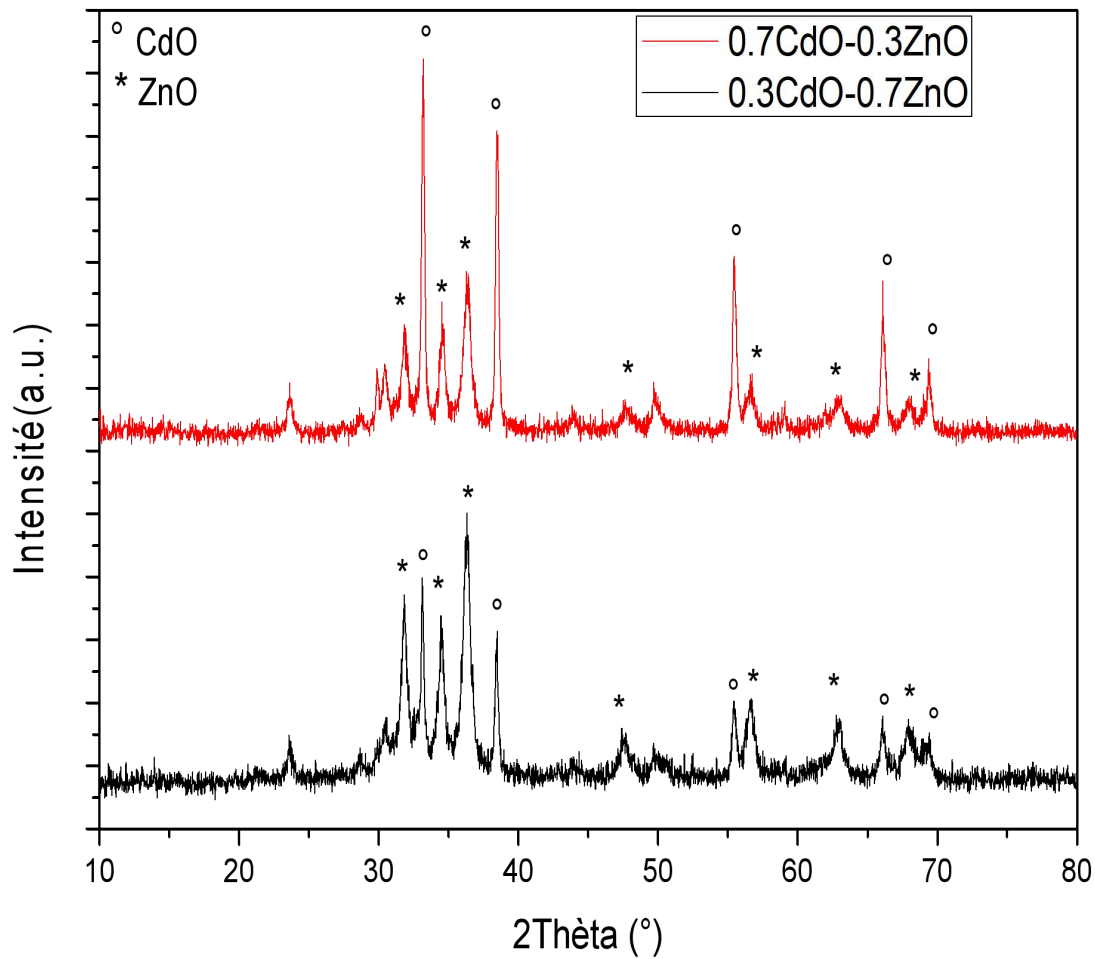


Figure III-3 : Diagrammes de DRX de CdO/ZnO (70/30 et 30/70)

La taille moyenne des cristallites a été calculée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer : $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, où λ est la longueur d'onde (Cu $K\alpha$), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM), θ est l'angle de diffraction. La taille moyenne des cristallites de ZnO, de CdO et des composites CdO/ZnO (70/30) et CdO/ZnO (30/70) est respectivement de 25,8 nm, 29,7 nm, 20,5 nm et 17,3 nm. L'analyse XRD, a confirmé que les catalyseurs bio-synthétisés ont une bonne cristallisation.

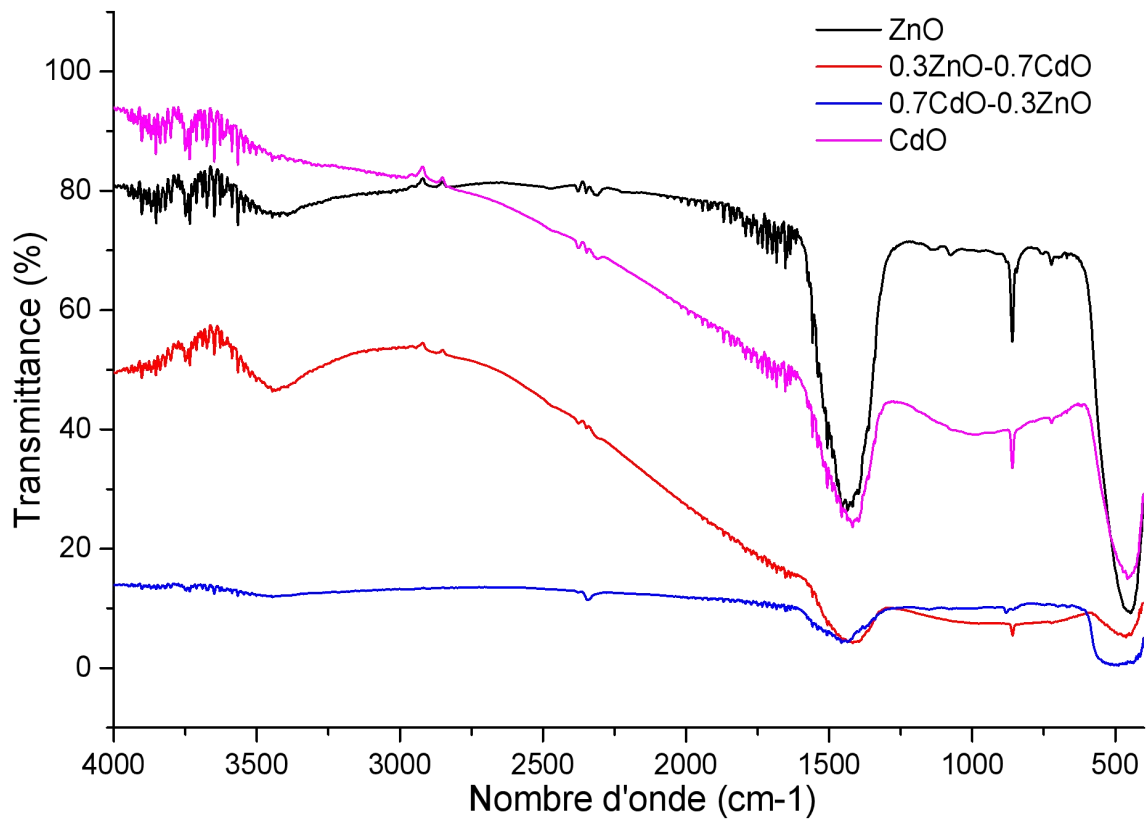
III.1.2. Analyse des catalyseurs par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'absorption de rayonnement infrarouge par l'échantillon. Elle permet d'identifier les structures chimiques présentes dans le matériau en analysant les vibrations des liaisons chimiques absorbées. Cette technique permet également de déterminer les différents groupements fonctionnels présents dans les molécules. Les spectres IR des catalyseurs synthétisés, à savoir l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cadmium (CdO) et le composite ZnO/CdO, sont montrés dans la figure III-4.

III.1.2.1. Analyse de ZnO, CdO et CdO-ZnO par FTIR

La figure III-4 montre le spectre FTIR des nanoparticules de ZnO. Le pic à 448cm^{-1} est attribué au mode de vibration d'élongation Zn-O du ZnO. Les pics supplémentaires observés à 1639cm^{-1} et 3421cm^{-1} sont probablement dus aux fréquences de flexion et d'élongation O-H des molécules d' H_2O .

Dans le cas de CdO/ZnO, nous remarquons que l'intensité des spectres diminue par rapport au spectre de ZnO ou au spectre de CdO. Ainsi, le spectre avec une proportion élevée de CdO (70%) est plus faible que celui avec une proportion de CdO (30%). Trois principales bandes ont été observées : une large bande dans la gamme de $3081.9\text{-}3564.34\text{cm}^{-1}$ attribuée au groupement hydroxyle (OH), pouvant être due à la présence de molécules d'eau ou de molécules phénoliques. Une bande de gamme de $1303.33\text{-}1582.20\text{cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations H-O-H, associée aux molécules d'eau. Les bandes à $400.66\text{-}597.47\text{cm}^{-1}$ des CdO/ZnO cristallisées sont attribuées à la vibration M-O (Cd-O et Zn-O), ce qui confirme la présence d'oxyde de cadmium et d'oxyde de zinc dans le composite. La présence des vibrations d'étirement O-H et des vibrations de flexion H-O-H démontre que des traces d'eau sont encore présentes dans les échantillons malgré le processus de séchage à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.



figureIII-4: Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO et de CdO et composite CdO/ ZnO.

III.1.3. Analyse des catalyseurs par spectrométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique essentielle pour détecter la résonance plasmonique de surface des nanoparticules métalliques. Ces nanoparticules contiennent des électrons libres dans leur bande de conduction, qui oscillent collectivement en résonance avec l'absorption de la lumière incidente à une certaine longueur d'onde. Il est bien établi que le pic de résonance plasmonique de surface est influencé par la taille et la forme des nanoparticules formées. Pour préparer les solutions des quatre échantillons à caractériser, 0.025g de chaque matériau ont été dispersés dans 200 ml d'eau distillée via ultrasons pendant 30 minutes, puis centrifugés à 6000 tr/min pendant 10 minutes pour éliminer les particules non dissoutes. Ensuite, les solutions obtenues ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU, modèle UV1650pc.

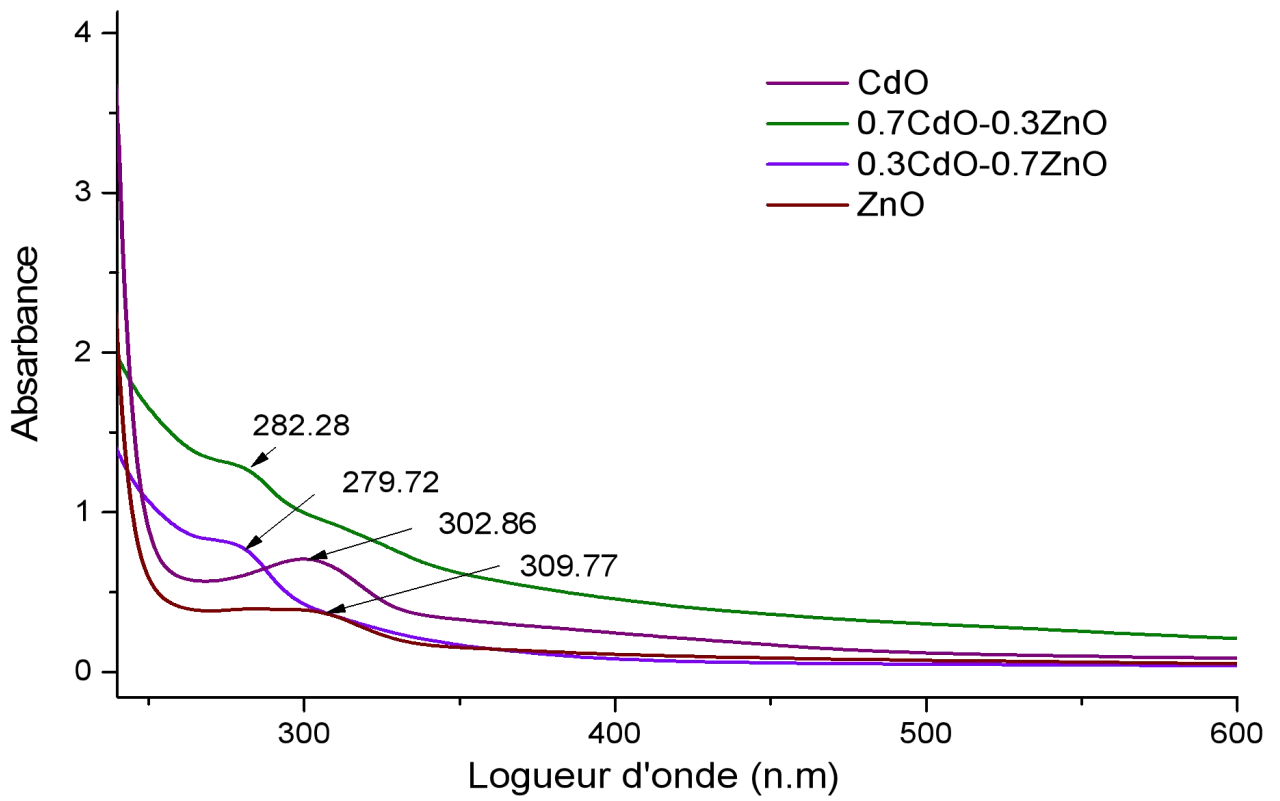
III.1.3.1 Analyse de ZnO, CdO et CdO-ZnO par UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis de ZnO et CdO et de CdO/ZnO sont présentés dans la figure III-5.

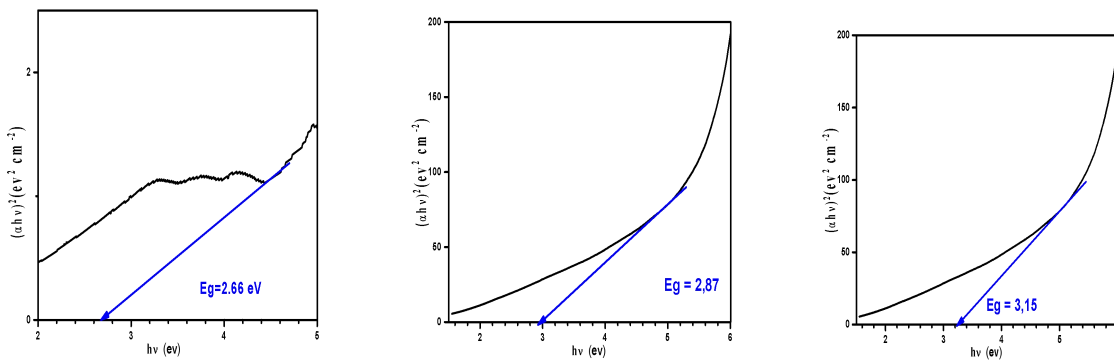
La figure III-5 montre les spectres UV-visible des ZnO, CdO et ZnO/CdO. Les spectres UV-vis de ZnO synthétisées montrent un pic d'absorption à 310 nm, attribué à la résonance plasmonique de surface de ZnO NPs[1]. Ainsi, la figure montre les spectres UV-visible des nanomatériaux CdO présence d'un pic de résonance plasmonique à 309 nm caractérisant la formation des nanoparticules d'oxyde de cadmium, qui est en accord avec des études antérieures[2]. Le spectre UV-visible de ZnO/CdO biosynthétisés a montré la présence d'un pic de résonance plasmonique vers 280 nm caractérisant la formation des composites ZnO/CdO[3]. En général, l'énergie de la bande interdite directe est calculée en utilisant la relation de Tauc comme suit:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \text{ Or } (\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g$$

Où (α) représente le coefficient d'absorption optique, ($h\nu$) l'énergie des photons, (E_g) la bande interdite directe et (A) une constante. L'énergie de la bande interdite (Figure III-6) des nanoparticules de ZnO, CdO et ZnO/CdO est rapportée comme étant de 3,15 eV, 2,66 eV et 2,87 eV respectivement.



La figure III-5.les spectres UV-visible des ZnO, CdO et ZnO/CdO.



La figure III-6. Diagramme de Tauc pour déterminer la bande de gap (E_g) des ZnO, CdO et ZnO/CdO.

III.1.3. Etude de photodégradation des polluants organique HAPs dans un milieu aqueux

III.1.3.1. Photodégradation de naphthalène en utilisant les catalyseurs : ZnO, CdO et CdO/ZnO

Le naphthalène est un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP) classé comme composé organique semi-volatile (COSV), produit à partir de goudron de houille ou de dérivés pétroliers. Il est classé cancérigène de catégorie 2 et figure parmi les substances prioritaires répertoriées au niveau mondial pour les politiques de gestion de l'eau. Par conséquent, cette substance est soumise à des normes de qualité environnementale. Le naphthalène peut être présent dans l'air en raison de la combustion incomplète du bois ou des hydrocarbures. En outre, il a tendance à s'accumuler facilement dans les milieux aquatiques et les sédiments. Il est pratiquement nécessaire de procéder au traitement du naphthalène par la photodégradation en milieu aqueux par des méthodes efficaces et économiques.

La figure III-7, -8 et-9 présente la cinétique de photodégradation du naphthalène (5 mg) en fonction du temps d'irradiation LED en présence de ZnO, CdO et CdO/ZnO en solution dans les conditions expérimentales utilisées (2 ml de H_2O_2 , 40 mg de catalyseur et 5 mg de naphthalène). La courbe de la figure III-8 révèle qu'un pourcentage de photodégradation de 70,9 % et de 70,15 % est atteint à la fin de la réaction en utilisant le CdO/ZnO (30/70) et le CdO/ZnO (70/30) comme catalyseurs, respectivement. En revanche, seulement 16,4 % de la quantité initiale de naphthalène a été dégradée par le CdO (Figure III-7), et une très faible élimination du naphthalène (1 %) a été observée avec le ZnO. En général, comme indiqué dans les figures (III-8 et 9), après 60 minutes d'irradiation (LED visible), les composites de CdO/ZnO ont éliminé avec succès environ 70 % du naphthalène, dont 6 à 7 % a été éliminé par adsorption, ce qui peut être considéré comme un résultat très encourageant.

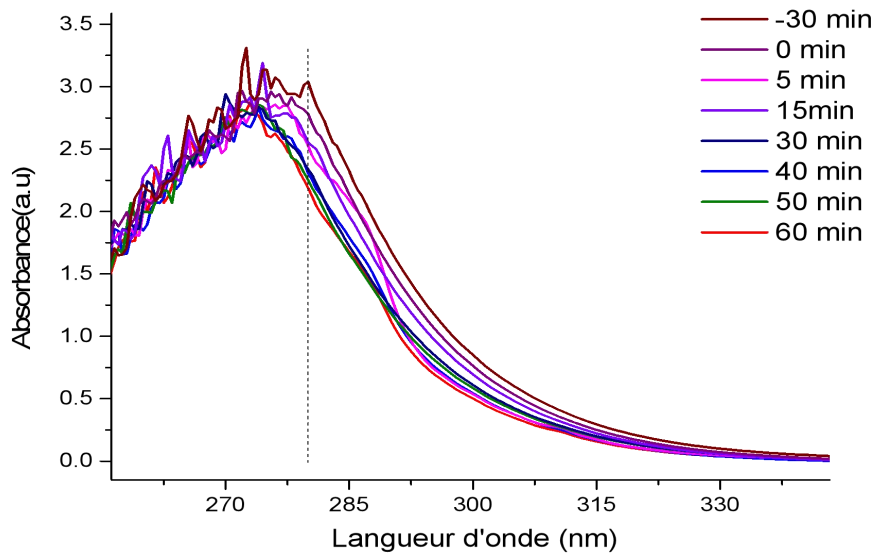


Figure III-7a: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédéPhotocatalytique utilisant le catalyseur CdO.

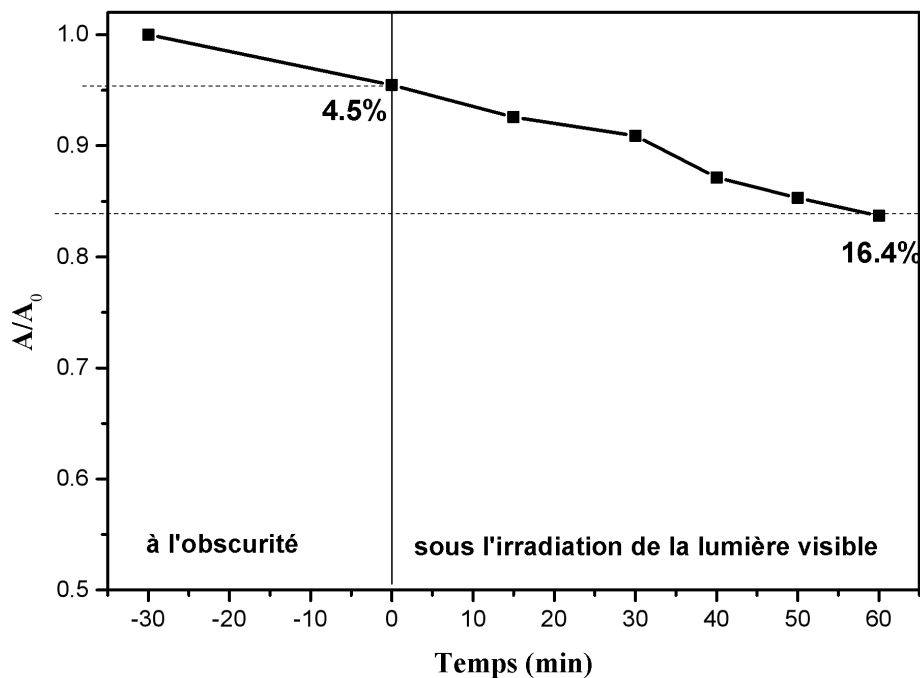


Figure III-7b : Taux de photodégradation du naphtalène en fonction du temps (à l'obscurité et sous l'effet de la lumière visible) utilisant CdO comme nano-catalyseur.

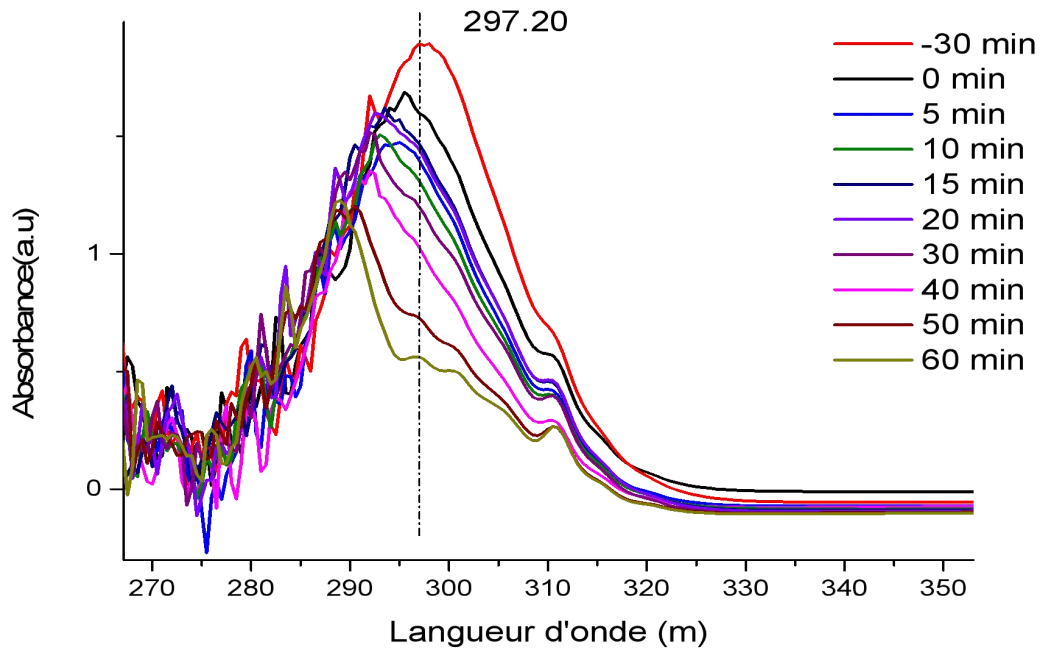


Figure III-8a: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédé Photocatalytique utilisant le catalyseur CdO/ZnO (30/70).

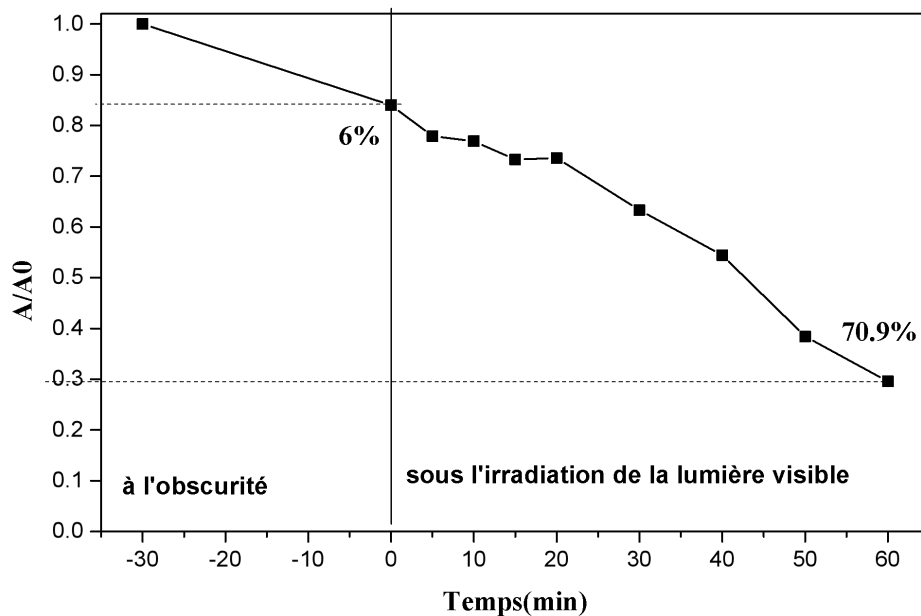


Figure III-8b: Taux de photodégradation du naphtalène en fonction du temps (à l'obscurité et sous l'effet de la lumière visible) utilisant CdO/ZnO (30/70) comme nano-catalyseur.

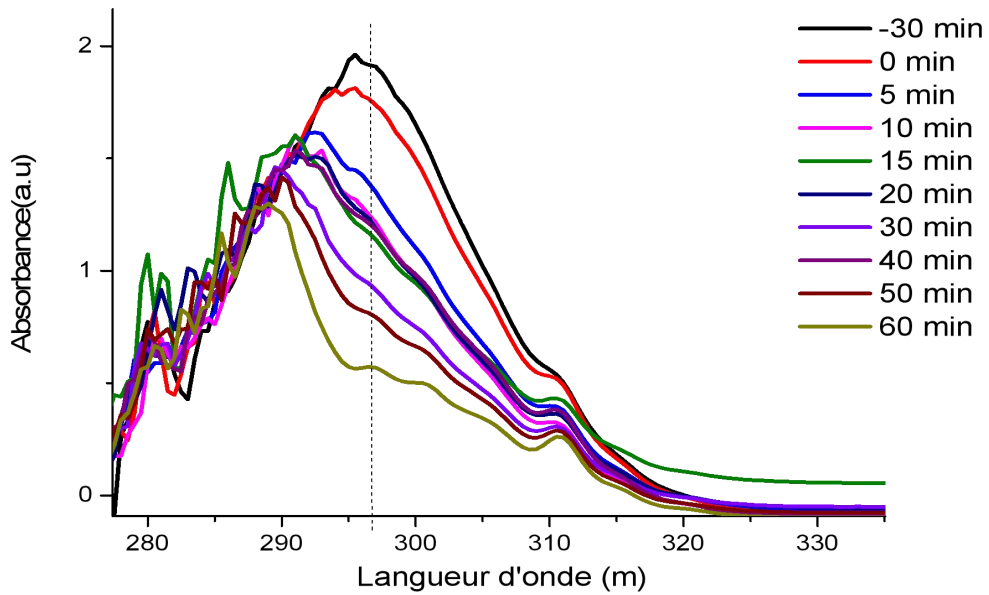


Figure III-9a: Les spectres d'adsorptions UV de Naphtalène durant le procédé photocatalytique utilisant le catalyseur CdO/ZnO (70/30).

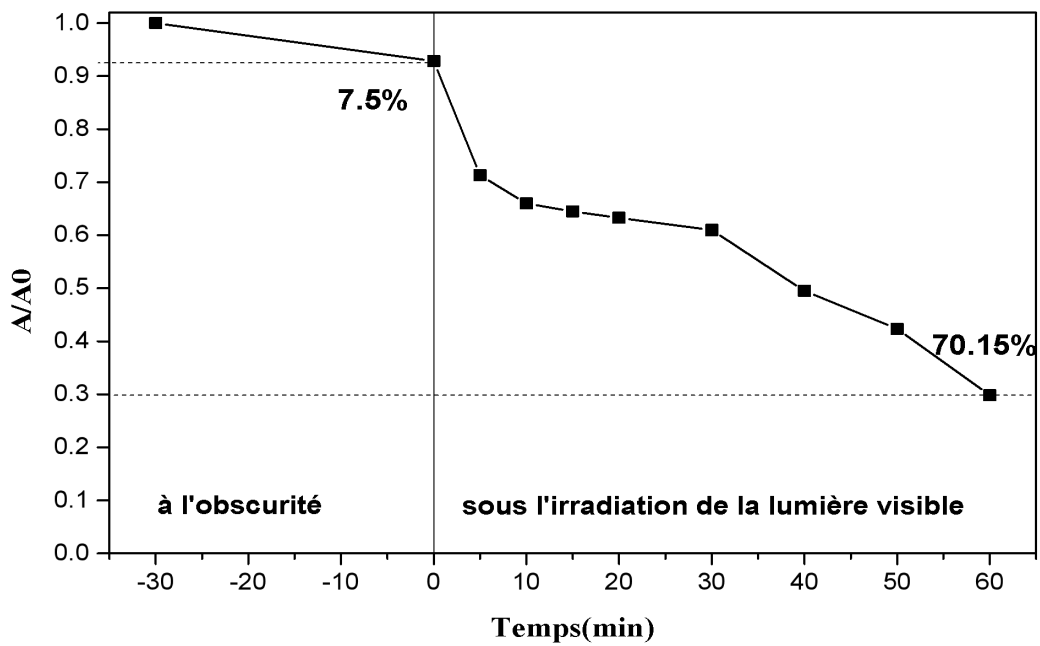


Figure III-9b: Taux de photodégradation du naphthalène en fonction du temps (à l'obscurité et sous l'effet de la lumière visible) utilisant CdO/ZnO (70/30) comme nano-catalyseur.

III.2. Références

1. Al-Kordy, H.M., S.A. Sabry, and M.E. Mabrouk, Statistical optimization of experimental parameters for extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticles by a novel haloaliphilic *Alkalibacillus* sp. W7. *Scientific Reports*, 2021. **11**(1): p. 10924.
2. Gowri, S., K. Gopinath, and A. Arumugam, Experimental and computational assessment of mycosynthesized CdO nanoparticles towards biomedical applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018. **180**: p. 166-174.
3. KalaiIani, M. and S. Ravi, Green Synthesis of ZnO NPs and CdO-ZnO Nanocomposites using aqueous Extract of Water Hyacinth (*Eichhorniacrassipes*) Characterization, Structural and Nano-fertilizer using Application. *Indian Journal of Science and Technology*, 2023. **16**(25): p. 1918-1926.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette étude a visé à bio-synthèse des nanostructures de manière écologique on utilisant les extraits de plante et à les utiliser comme des catalyseurs dans des essais de dégradation photocatalytique et d'élimination d'un polluants organiques le naphthalène de la famille des HAPs.

Les résultats obtenus ont permis de faire plusieurs conclusions :

- L'analyse UV-visible a permis de déterminer l'énergie de bande interdite (E_g) des matériaux synthétisés.
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X a confirmé la réussite de la synthèse des nanomatériaux (ZnO; CdO et CdO/ZnO) dans cette étude.
- L'utilisation de CdO/ZnO comme catalyseur dans la photodégradation de naphthalène en milieu aqueux a donné des résultats très prometteurs.
- Une efficacité de photodégradation moins significative dans l'élimination de naphthalène a été observée en présence de ZnO et CdO, probablement en raison du temps nécessaire au processus de photodégradation ou la nécessité d'augmenter la quantité de catalyseur.
- Le CdO/ZnO a montré une efficacité dans la dégradation des colorants organiques, avec un pourcentage de dégradation dépassant 60%.

La photocatalyse est une méthode intéressante et efficace pour décomposer les polluants organiques, les transformant souvent en sous-produits tels que le CO_2 et l' O_2 . Elle pourrait être prometteuse pour traiter la contamination des eaux, comme les eaux usées, avec une consommation énergétique réduite (basse température).

Cette étude fournit des connaissances importantes sur la synthèse des catalyseurs de manière écologique et leur utilisation dans la photodégradation de polluants organiques (les HAPs). Pour des recherches futures, les suggestions suivantes sont envisagées :

- Caractériser les matériaux avec d'autres techniques modernes telles que la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de dispersion d'énergie et d'autres techniques.
- Optimiser différents paramètres influençant le processus de photodégradation, tels que le pH, la concentration de H_2O_2 , la concentration de polluants organiques (naphthalène) et la dose de nanostructure (catalyseur).

Conclusion Générale

- Améliorer cette étude par d'autres tests expérimentaux, notamment des tests d'optimisation de la photodégradation sur des échantillons réels.
- Mettre en évidence l'efficacité de la photocatalyse pour la dépollution des eaux contaminées par des déchets industriels.
- Améliorer cette étude par d'autres application biologique et électrochimique des ces matériaux.

ملخص:

في السنوات الأخيرة، أصبحت المواد النانوية فئة مثيرة للاهتمام من المواد، ويزداد الطلب عليها لمختلف التطبيقات العملية. وبالتالي، فإن تخليق هياكل نانوية جديدة بالطريقة الخضراء، وتحديد بنيتها، ودراسة خصائصها وتحسينها، يشكل مجالاً مثيراً للاهتمام للبحث والتطوير. هذا العمل مخصص للتخليق الأخضر لجسيمات أكسيد الكاديوم وأكسيد الزنك النانوية والمركبات النانوية (CdO/ZnO) باستخدام مستخلص أوراق نبات ثويا بربريا (أو شجر السرو الأطلس). تُستخدم هذه البنى النانوية كمحفزات في عملية التحلل الضوئي للملوثات العضوية مثل: الهيدروكربونات العطرية (PAHs) (البنفثالين). تمت دراسة خصائص هذه الجسيمات النانوية باستخدام تقنيات التوصيف المختلفة مثل XRD، والأشعة فوق البنفسجية المرئية، وFTR.

الكلمات المفتاحية: التوليف الأخضر، CdONPs، ZnONPs، الجسيمات النانوية، HAPs، التحفيز الضوئي.

Résumé

Ces dernières années, les nanomatériaux sont devenus une catégorie intéressante de matériaux, très demandés pour diverses applications pratiques. Ainsi, la synthèse de nouvelles nanostructures avec une méthode verte, et la détermination de leur structure, l'étude et l'optimisation de leurs propriétés, constituent un domaine de recherche et évolution intéressante. Ce travail est consacré à la synthèse verte de nanoparticules oxyde de cadmium et oxyde de Zinc et nanocomposites (CdO/ZnO) par l'extrait des feuilles de plante, Thuya Berberia (ou Cyprès de l'Atlas). Ces nanostructures sont utilisées comme catalyseurs dans le processus de photodégradation des polluants organiques tels que : les hydrocarbures aromatiques (HAP) (Naphthalène). Les propriétés de ces nanoparticules ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation telles que DRX, UV-visible et FTR.

Mots-clés: Synthèse verte, CdONPs, ZnONPs, nanoparticules, HAPs, photocatalyse.

Abstract:

In recent years, nanomaterials have become an interesting category of materials, in high demand for various practical applications. Thus, the synthesis of new nanostructures with a green method, and the determination of their structure, the study and optimization of their properties, constitute an interesting area of research and development. This work is devoted to the green synthesis of cadmium oxide and Zinc oxide nanoparticles and nanocomposites (CdO/ZnO) using the extract of plant leaves, Thuya Berberia (or Atlas Cypress). These nanostructures are used as catalysts in the photodegradation process of organic pollutants such as: aromatic hydrocarbons (PAHs) (Naphthalene). The properties of these nanoparticles were studied by different characterization techniques such as XRD, UV-visible and FTR.

Keywords: Green synthesis, CdONPs, ZnONPs, nanoparticles, HAPs, photocatalysis.

