

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université -Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de Technologie



Département des Sciences de la Matière

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie

Domaine : Science de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Thème

Synthèse des composites d'oxyde de fer. Application catalytique

Présenté Par :

- 1. BENMEDDAH Torkia**
- 2. BENMEDDAH Fatna**

Devant le jury composé de :

Dr. BOUSSALAM Smain	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
Dr. RAMDANI Nassima	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. KIBOU Zahira	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

- ❖ Avant toute chose, nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné courage, patience et force durant toute ces années d'étude.
- ❖ Nous tenons tout d'abord à remercier profondément notre encadreur « **Pr.S.BOUSALEM** » qui nous a encouragés et soutenu tout au long de ce travail. Ses conseils nous ont été d'un précieux secours. La pleine confiance qu'il nous a accordée na permis d'élaborer ce mémoire propre à notre aspiration.
- ❖ Nous adressons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.
- ❖ Enfin, nous n'oublions jamais de remercier tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Ce travail représente peu de choses par rapport aux sacrifices que vous m'avez consentis. Il est le reflet de l'amour, de l'affection, de la compréhension et de la confiance dont vous m'avez entouré. C'est donc, tout naturellement, À vous que je dédie ce travail

A ceux qui se sont donné toutes les peines et les sacrifices, pour me voir réussir dans la vie : mes parents, qui m'ont apporté soutien, confort et l'aide tout au long de mes études.

À mes chère sœur, en gage de ma profonde estime pour le soutien et l'encouragement qu'ils m'ont toujours porté.

Sommaires

Introduction générale :	1
-------------------------------	---

CHAPITRE I

ETUDE BIOBLOGRAPHIQUE

I. Introduction	4
II. Les nanomatériaux.....	4
1. Généralité	4
III. Les Nanoparticule	5
1. Définition	5
2. Les différents types des nanoparticules	6
3. Méthode de synthèse de NP	7
IV. Les nanoparticules d'oxyde métallique.....	7
V. Méso poreux MCM-41	8
1. Définition de MCM-41	8
2. Principe de synthèse de matériaux mésoporeux MCM-41	8
VI. Les nanoparticules d'oxyde de fer Fe ₃ O ₄	9
1. Définition	9
2. Les propriétés de Fe ₃ O ₄	10
2.1 Propriété structurel.....	10
2.2 Propriété électrique	10
2.3 Propriété magnétique.....	11
3. Méthode de synthèse des NPM	11
3.1 Méthode de sol-gel.....	11
3.2 Méthode de réduction chimique.....	12
3.3 Co-précipitation	12
3.4 Synthèse hydrothermale	13
3.5 Technique de l'émulsion	13
3.6 Méthode en phase gazeuse	14
3.7 Méthode du plasma thermique.....	15
4. Applications	15
VII. Les Nanoparticule d'oxyde de zinc	16
1. Définition	16
2. propriétés de ZnO	17

2.1 Propriété structurel.....	17
2.2 Propriété électrique	19
2.3 Propriété optique	19
3. Synthèse des nanoparticules de ZnO	20
4. Application d'oxyde de zinc	21
4.1 Application de ZnO sous forme de poudre	21
4.2 Application de ZnO sous forme des couches minces	21
VIII. Lawsonia inermis	22
1. Définition	22
2. Description de la plante	22
I. Introduction	24

CHAPTRE II

MATERIELS ET METHODES

II. Produit chimiques utilisés.....	24
Ammoniaque.....	24
III. Mode opératoire	25
1. Préparation de l'extrait des feuilles Lawsonia inermis.....	25
2.Synthèse de Fe ₃ O ₄ -MCM-41.....	25
3. Synthèse des nanoparticules Fe ₃ O ₄ -MCM41 @ZnO	26
IV. Etude de la dégradation de colorants	27
V. Technique de caractérisation	27
1.N La Spectroscopie UV-Visible.....	27
1.1 Caractérisation par spectroscopie UV-Vis	27
1.2 Principe d'un spectromètre à ultraviolet	29
2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	30
2.1 Caractérisation par infrarouge	30
2.2 Principe de la spectroscopie infrarouge.....	31
3. La diffraction des rayons X.....	31
3.1 Caractérisation par DRX	31
3.2 Principe de la diffraction de rayon X	32
4. Microscopie électronique à balayage	33
4.1 Caractérisation de MEB	33
4.2 Principe de la microscopie électronique à balayage	34

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction :	36
II. Caractérisation de Fe_3O_4	36
1. Diffraction de DRX	36
2. Spectroscopie IR	36
III. Caractérisation de ZnO	37
1. Diffraction DRX	37
2. Spectroscopie IR	38
IV. Application	38
1. Dégradation du bleu méthylène	39
2. Caractérisation d'UV-Visible	39
3. Effet du temps	40
Conclusion générale :	43
Référence bibliographique	45
Résumé	

Liste des abréviations

NPs : nanoparticules

MCM-41 : matériaux mésoporeux

Fe₃O₄ : d'oxyde de fer

ZnO : d'oxyde de zinc

BM : bleu méthylène

UV : l'ultra-violet

UV-Vis : l'ultra-violet et visible

FTIR : l'infrarouge à transformation de fourrier

IR : l'infrarouge

DRX: la diffraction des rayons X

RX : les rayons x

MEB : la microscopie électronique à balayage

A : l'absorbance

Liste de figure

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : les grandes familles des nanomatériaux	05
Figure I.2 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	06
Figure I.3 : synthèse de MCM-41, principe de base	08
Figure I.4 : structure cristalline de la magnétite au-dessus de la température de Verwery. Les sites tétraédriques sont représentés en bleus, et les sites octaédriques en orange.....	10
Figure I.5 : Arrangement des spins dans la magnétite	11
Figure I.6 : Publications scientifiques traitants des nanoparticules magnétiques en fonction des disciplines selon Scopus.....	15
Figure I.7 : Différentes structure d'oxyde de zinc	17
Figure I.8 : Aspect général du henné	22

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II.1: Image d'un spectrophotomètre ultraviolet	28
Figure II.2: Principe de spectrophotomètre UV-Visible	39
Figure II.3: Image spectrophotomètre infrarouge.....	30
Figure II.4: Image de la diffraction de rayon X	31
Figure II.5: schéma de principe de la diffraction de rayon X par réseau cristallin	32
Figure II.6: Image de microscopie électronique à balayage	33
Figure II.7: schéma de principe d'un MEB	34

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure III. 1 : rayon diffraction DRX de Fe_3O_4	36
Figure III. 2 : spectroscopie IR de nanoparticule magnétique Fe_3O_4	37
Figure III. 3 : rayon diffraction DRX de ZnO	37
Figure III. 4 : spectroscopie IR de nanoparticule ZnO	38
Figure III. 5 : spectre UV/Visible de bleu méthylène	39
Figure III. 6 : Spectres d'absorbance UV-visible de la décomposition de BM en présence de nano-composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MCM-41@ZnO}$	40
Figure III. 7 : évolution de la courbe l'absorbance en fonction de temps.....	41

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Caractérisation cristallographique de ZnO18

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Les produits chimiques qui ont été utilisés et leurs symbole et masse volumique24

Introduction générale

Introduction générale :

Ces dernières années, la nanotechnologie a reçu une attention considérable en raison de ses propriétés physicochimiques uniques et de sa large application dans divers domaines. De nombreux scientifiques et économistes rapportent que l'utilisation des nanomatériaux a considérablement augmenté à mesure que de nouveaux matériaux sont développés pour des applications environnementales afin de répondre aux besoins émergents dans différents domaines d'application, où les nouveaux nanomatériaux sont essentiels en termes de performances. Actuellement, la plupart des scientifiques considèrent les nanomatériaux comme l'un des principaux vestiges de la science et de la technologie émergente.

L'objectif principal des recherches actuelles n'est pas seulement de trouver un matériau et une technologie catalytique performante et respectueuse de l'environnement, mais aussi à développer des méthodes pour contrôler l'activité catalytique des NP. Il est clair que son efficacité L'élimination ou la dégradation des colorants dans le catalyseur dépend largement de l'efficacité du catalyseur adsorption. Par conséquent, améliorer l'adsorption ou les performances catalytiques Les nanoparticules d'oxydes métalliques s'accompagnent de modifications des propriétés optiques et La structure des petites particules est formée par traitement thermique.

Le MCM-41 bien connu est le premier matériau obtenu dans lequel des pores de diamètres de 2 à 4 nm sont organisés sur de longues distances. La série MCM-41 a été la plus étudiée en raison de la facilité de synthèse, de la diversité et de la stabilité des solides correspondants.

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont célèbres pour leurs applications étendues Pigment, matériaux magnétiques, capteurs et photographies. Et le Également utilisé dans le diagnostic vital, les pointeurs et Applications technologiques. Avantage d'oxyde de fer Les nanoparticules sont rapportées comme une voix la plus ancienne, mais catalyseur Peut être augmenté efficace de la conception de l'or par l'emballage d'or Particules nano-techniques. Avantages de Nano irons Oxyde Un catalyseur pour les colorants de dégradation est une surface dépend de Le

Introduction générale

champ et la stabilité des nanoparticules. Nature magnétique du fer Les nanoparticules d'oxyde ont été plus efficaces pour faciliter Séparation technique utilisant un aimant d'une barre.

Ce travail vise la biosynthèse verte d'un échantillon de (Fe₃O₄-MCM-41@ZnO) en utilisant un extrait aqueux de feuilles de Lawsonia inermes afin d'obtenir un nano-composite Fe₃O₄-MCM-41@ZnO.

Les nanocomposites (Fe₃O₄-MCM-41@ZnO) seront également utilisés pour les études de dégradation des polluants Organiques tels que le bleu de méthylène BM.

Dans le premier chapitre nous présentent principalement une étude bibliographique sur les voies synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer. Dans cette section, nous nous attacherons à décrire les stratégies vertes actuellement développées pour la préparation de nanoparticules. Une attention particulière sera également accordée à la mise en évidence des facteurs qui influencent la synthèse.

Le deuxième chapitre aborde les techniques expérimentales : méthodes de préparation, techniques de caractérisation physico-chimique.

Le troisième chapitre a été consacré à l'interprétation des différents de résultats obtenir lors des caractérisations des nano-composite (Fe₃O₄-MCM-41@ZnO).

CHAPITRE I
ETUDE
BIOBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Les nanoparticules magnétiques ont attiré une grande l'attention en raison de leurs propriétés magnétiques uniques et leur application étendue dans différents domaines tels que la séparation des minéraux, les dispositifs de stockage magnétique, la catalyse, le système de réfrigération magnétique, le transfert de chaleur dans les systèmes d'administration de médicaments, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la thérapie du cancer et la séparation magnétique des cellules. L'application de la magnétite dans le domaine du traitement des eaux usées devient un domaine de recherche intéressant traitement des eaux usées devient un domaine de recherche intéressant.

Les nanoparticules présentent une bonne efficacité d'adsorption, notamment en raison d'une surface plus élevée et de sites actifs plus nombreux pour l'interaction avec les particules surface et à des sites actifs plus importants pour l'interaction avec les espèces métalliques et peuvent être facilement synthétisées ; plusieurs recherches les ont utilisées comme adsorbant. (1)

II. Les nanomatériaux

1. Généralité

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nm. On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, on peut considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un tournant majeur dans le développement industriel du XXIème siècle.

Les nanomatériaux, fabriqués dans un cadre industriel, ne doivent pas être confondus avec les particules de taille nanométrique non manufacturées

intentionnellement (comprenant l'ensemble des particules de taille inférieure à 100 nm, issues à la fois du milieu ambiant naturel ou de divers processus industriels ou domestiques).

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente. (2)

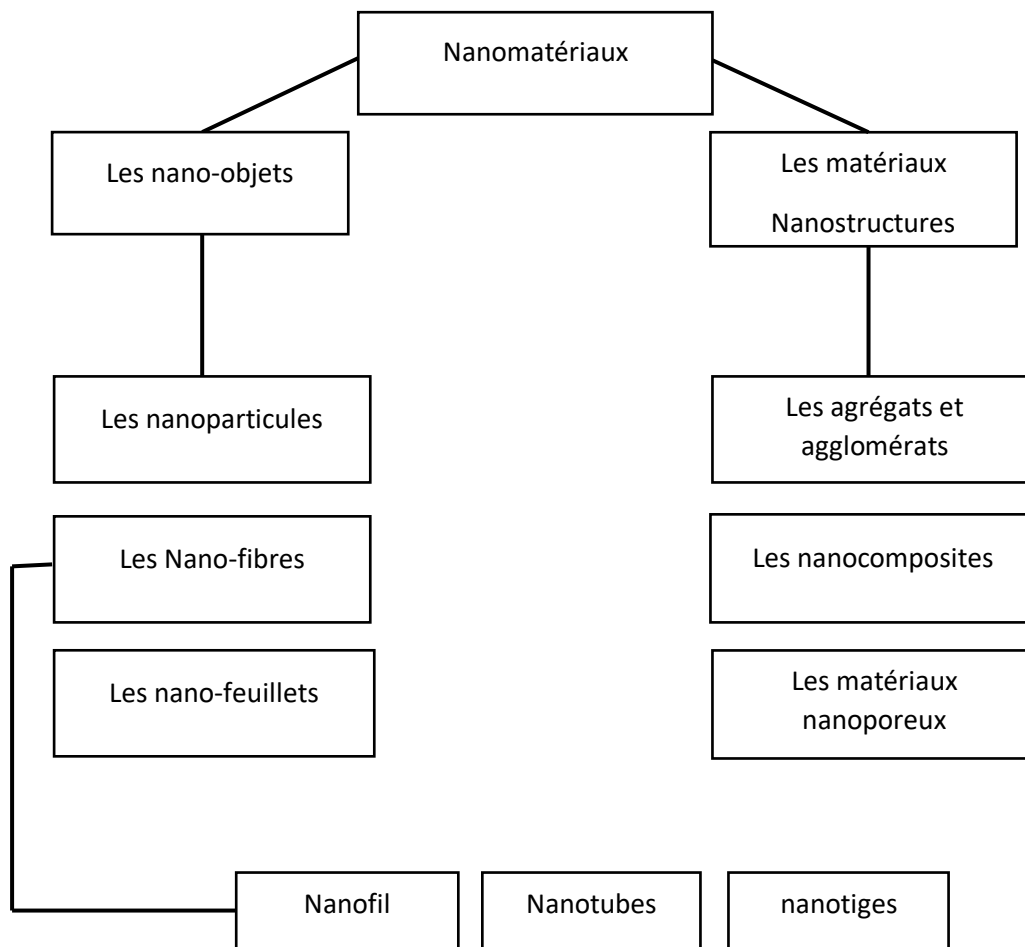


Figure I. 1 : les grandes familles des nanomatériaux.

III. Les Nanoparticule

1. Définition

Les nanoparticules sont définies par la norme ISO TS/27687 comme des nanoobjets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique. Leur taille

varie de quelques nanomètres de diamètre pour les points quantiques (quantum dots) et les nanoparticules magnétiques, à plusieurs dizaines des nanomètres pour les liposomes. Cette taille est donc comparable à celle des virus et des protéines (figure 01), notamment les récepteurs membranaires. Ceci leur confère la capacité de traverser les membranes biologiques et d'interagir directement avec les molécules intra cytoplasmiques. Les nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nanomètres possèdent de plus une propriété physique supplémentaire, le superparamagnétisme. Il s'agit d'une phase magnétique particulière apparaissant avec l'agitation thermique. (3)

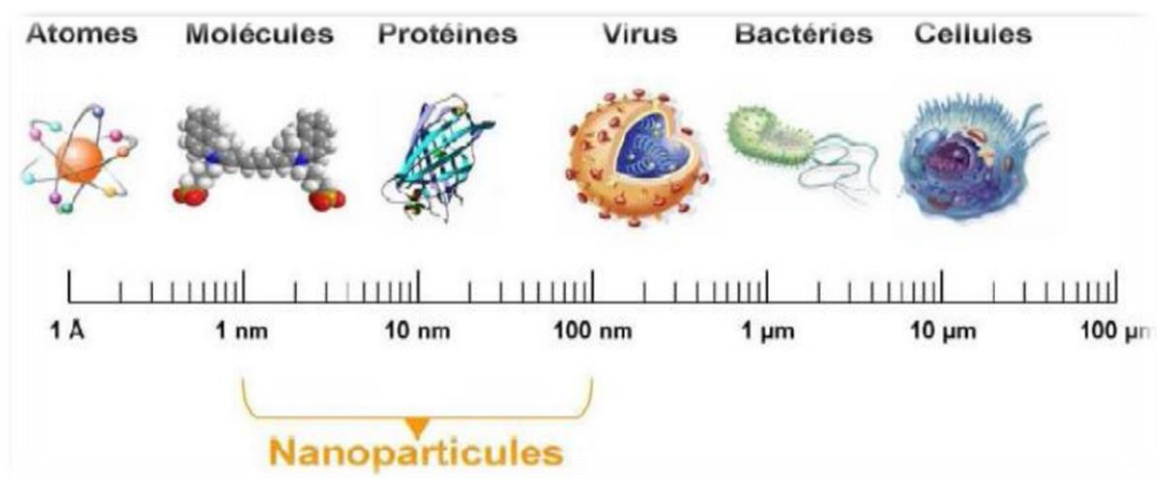


Figure I.2 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.(3)

2. Les différents types des nanoparticules

Les nanoparticules sont des objets relativement fréquents, On distingue trois types de nanoparticules en fonction de leur provenance :

- ✓ **Les nanoparticules d'origine naturelles :** résultent essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère comme les fumées volcaniques, les incendies de forêt.
- ✓ **les nanoparticules d'origine anthropogénique non-intentionnelle** sont issues des procédés chauds tels que les fumées de soudage, la combustion des moteurs ou encore les activités industrielles.

- ✓ **les nanoparticules d'origine anthropogénique intentionnelles** se retrouvent sous la dénomination de nanoparticules manufacturées : Tels que les métaux, semi-conducteurs, oxydes métalliques, carbone. (4)

3. Méthode de synthèse de NP

On sait depuis longtemps que les plantes sont capables de réduire les ions métalliques à la fois sur leur surface et dans divers organes et tissus éloignés du site de pénétration ionique. A cet égard, les plantes (en particulier celles qui ont une très forte ionisation des ions métalliques et une capacité réductrice) ont été utilisées pour extraire des métaux précieux des terres qui seraient économiquement injustifiables aux mines ; une approche connue sous le nom de phytomining les métaux accumulés par les plantes peut être récupérés après récolte par des méthodes de frittage et de fusion. Fait intéressant, l'étude du processus de bioaccumulation des métaux dans les plantes a révélé que les métaux sont habituellement déposés sous forme de nanoparticules.

Tous d'abord, la taille et la forme des nanoparticules varient en fonction de leur localisation dans l'usine, qui peut dépendre des différences dans la teneur en ions métalliques dans divers tissus et la possibilité subséquente de nanoparticule mouvement et pénétration. Ces facteurs pourraient influencer le niveau de dépôt de métal autour nanoparticules déjà existantes, et aussi la perspective de nouveaux événements de nucléation (initiation de la formation de nanoparticules).(5)

IV. Les nanoparticules d'oxyde métallique

Les nanoparticules d'oxydes métalliques (NPs) ont suscité une grande attention au cours des dernières décennies. Les nanomatériaux indiquent des caractéristiques particulières par rapport à la même composition chimique à grande échelle. Les caractéristiques physiques et chimiques uniques des NPs d'oxydes métalliques sont extrêmement affectées par la méthode de synthèse des NPs, les propriétés de surface et leur taille. Les NP d'oxyde métallique les plus courantes sont notamment ZnO, TiO₂, CuO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, Fe₃O₄, MgO, MnO₂, NiO, etc.(6)

V. Méso poreux MCM-41

1. Définition de MCM-41

Le MCM-41 est un dérivé de la silice qui possède plusieurs propriétés remarquables, telles qu'un système poreux hautement ordonné indiquant des diamètres de pores variant entre 2 et 10 nm, de grands volumes de pores, des surfaces BET élevées, une grande capacité de sorption, une biocompatibilité, une non-toxicité, une extraordinaire stabilité thermique et de nombreux groupes silanol en surface. Ainsi, le MCM-41 avec une structure mésoporeuse régulière est considéré comme l'un des meilleurs matériaux hôtes et transporteurs de médicaments pour divers médicaments/thérapies. Il peut être fonctionnalisé par de nombreuses molécules et servir de matrice pour le chargement et la libération contrôlés de médicaments. Le dosage du médicament et le taux de libération peuvent être contrôlés en modifiant le diamètre des pores et les groupes fonctionnels de surface qui affectent les interactions hôte-guide. Il est donc possible de concevoir différents supports efficaces pour charger les médicaments souhaités. Il convient de noter que la présence de nombreux groupes silanol sur le MCM-41 permet de modifier la surface en utilisant de nombreuses molécules/structures pour obtenir un DDS efficace.(7)

2. Principe de synthèse de matériaux mésoporeux MCM-41

La production d'un matériau mésoporeux ordonné en jeu des micelles de surfactant (tensioactif) en suspension dans l'eau, le système est consolidée en introduisant de la silice amorphe entre ces micelles.

La figure (I.3) illustre le principe de base de synthèse de matériaux mésoporeux (MCM-41) proposé par la recherche de mobil Oil [Kserge et al, 1992] en se basant sur la chimie des tensioactifs.

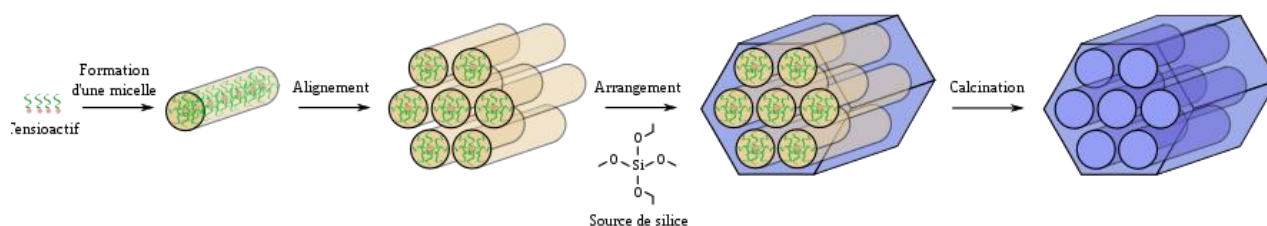


Figure I.3 : Synthèse de MCM-41, principe de base

Le mécanisme de synthèse de la MCM-41, suppose que les molécules de tensioactif forment des micelles puis s'organisent en arrangement hexagonal de cylindres. En fin les ions silicates en solution interagissent entre les têtes polaires du tensioactif jusqu'à obtenir la condensation des silicates, ceci conduit par la suite à la formation de polymère inorganique. La dernière étape consiste à extraire le tensioactif afin de libérer la porosité et ne conserver ainsi, que le squelette silicique poreux. Cette extraction se fait généralement par calcination à 550°C et permet d'extraire la totalité du tensioactif.(8)

VI. Les nanoparticules d'oxyde de fer Fe₃O₄

1. Définition

Les nanoparticules magnétiques d'ingénierie possèdent une conception et une précision qui permettent une série d'applications cliniques dans les domaines de l'environnement et de la biomédecine. Les NPM sont constituées de trois couches spécifiques qui comprennent un noyau de fer magnétique, une couche interne de colorant fluorescent lipophile et une couche externe de matrice de polysaccharide ou de chitosane, qui peut être utilisée pour transporter des agents thérapeutiques si nécessaire. Le noyau central en fer est souvent produit à partir de magnétite (Fe₃O₄) ou parfois de maghémite (c-Fe₂O₃). En remplacement de la matrice de polysaccharide ou de chitosane, d'autres types de matrices sont disponibles. Les NPM sont généralement divisés en métaux purs, les oxydes métalliques et les nanocomposites magnétiques. Dans le domaine biomédical, les MNP les plus couramment utilisées sont les alliages métalliques de fer, de cobalt, de titane, d'oxyde de fer et de nickel, les alliages métalliques de nickel, l'oxyde de fer et la ferrite (BaFe₁₂O₁₉, CoFe₂O₄). Du fait de leur faible toxicité, les nanoparticules d'oxyde de fer (Fe₂O₄ ou Fe₂O₃) sont les plus étudiées.(9)

2. Les propriétés de Fe_3O_4

2.1 Propriété structurel

A température ambiante, la magnétite cristallise dans une structure spinelle inverse AB_2X_4 (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $a=8,396 \text{ \AA}$) dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Cette structure cristallographique est donc basée sur un réseau cubique faces centrées (cfc) d'anions O^{2-} dont un huitième des sites tétraédriques Td (notés A) est occupé par du Fe^{3+} et la moitié des sites octaédriques Oh (notés B) est occupée par du Fe^{2+} et Fe^{3+} en rapport égal (figure I.4).La formule de la magnétite est écrite $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_{\text{BO}_4} \cdot (10)$

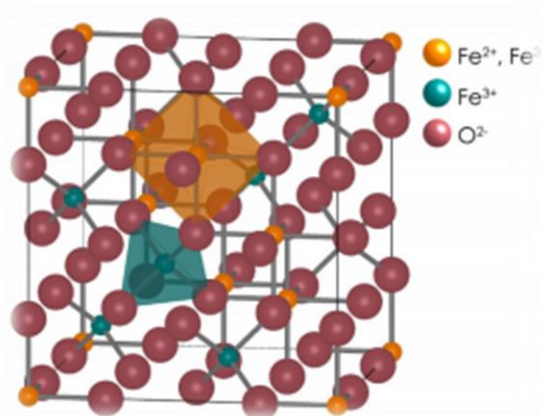


Figure I.4 : structure cristalline de la magnétite au-dessus de la température de Verwey. Les sites tétraédriques sont représentés en bleus, et les sites octaédriques en orange.

2.2 Propriété électrique

Dans la magnétite, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques. Des sauts électroniques entre ces deux types d'ions $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} + e^-$ interviennent dans les sites Oh à température ambiante et expliquent la bonne conductivité de la magnétite à cette température ($10^{-4} \text{ à } 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$). L'existence de ces sauts électroniques conduit à dire généralement que le fer dans les sites octaédriques de la magnétite possède une valence moyenne de 2,5+. Lors du refroidissement de la magnétite en dessous de la température dite de Verwey (T_v), les sauts électroniques cessent d'exister et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} s'arrangent de

façon régulière et la conductivité de la magnétite se trouve ainsi de deux ordres de grandeur. (10)

2.3 Propriété magnétique

Les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} ont respectivement une structure électronique $3d^5$ et $3d^6$ conférant à ces espèces un spin total S égal respectivement à $5/2$ et 2 dont découlent les propriétés magnétiques de la magnétite. La magnétite est un matériau avec des propriétés ferrimagnétiques qui résultent d'un couplage antiferromagnétique entre 2 sous-réseaux magnétiques : celui des atomes de $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{Fe}(\text{III})$ en sites octaédriques et celui des atomes de $\text{Fe}(\text{III})$ en sites tétraédriques (figure). (10).

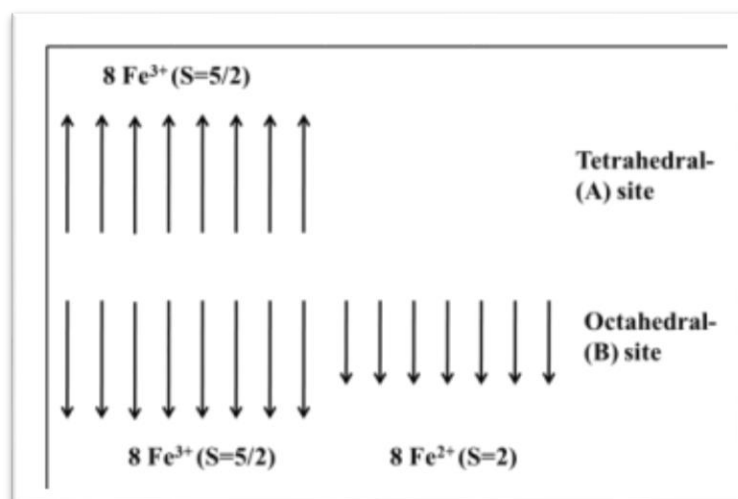


Figure I.5 : Arrangement des spins dans la magnétite (10)

3. Méthode de synthèse des NPM

3.1 Méthode de sol-gel

Parmi les différentes procédures de synthèse, la méthode sol-gel est plus avantageuse que les autres techniques en termes d'homogénéité, de pureté et d'économie. Xu et al ont rapporté la synthèse de la magnétite (Fe_3O_4) en utilisant Vide suivi d'un recuit. Le nitrate ferrique a été utilisé comme produit de départ, dissous dans de l'éthylène glycol sous agitation constante, ce qui a donné un gel de couleur brune. Le gel résultant a vieilli pendant 2 heures et a ensuite été chauffé à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant environ 4 heures. Une fois la procédure de séchage

terminée, le gel a été recuit à 200-400 °C sous vide. En utilisant une technique similaire, Kayani et autre ont rapporté la synthèse de Fe₂O₃ en utilisant l'acide citrique, suivie d'un recuit. Le rapport suggère que la température de recuit joue un rôle important dans les propriétés optiques du matériau. Silva et al ont rapporté la technique sol-gel modifiée utilisant la polyvinyl pyrrolidone comme réactif et l'effet sur la taille et la nature magnétique du matériau synthétisé. La technique sol-gel non aqueuse a été rapportée par Masthoff et al, l'utilisation du triéthylène glycol comme solvant à haut point d'ébullition et l'utilisation de Fe (acac) comme source précurseur de fer. Une étude comparative avec BnOH et TEG suggère que les particules formées en utilisant le TEG sont plus stables et ne s'agglomèrent pas facilement, ce qui entraîne une plus grande stabilité colloïdale affectant la propriété magnétique des nanoparticules. Pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer mieux cristallisées et plus stables, la méthode sol-gel est utilisée largement u pour les stratégies de synthèse.(11)

3.2 Méthode de réduction chimique

De nombreux sels métalliques stables de fer, tels que le nitrate, le chlorure, l'acétate et les acétylacétonates, sont utilisés comme précurseurs pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer. Cette réaction de réduction est réalisée à l'aide d'agents réducteurs tels que le polyol, l'hydrazine et les gaz dihydrogène. Le réglage de la condition de température du milieu réactionnel peut entraîner la variation réussie de la taille des nanoparticules. En obtenant des nanoparticules d'oxyde de fer de grande taille, la croissance Médie par les graines peut être efficace. La méthode de réduction chimique implique uniquement l'utilisation d'un sel métallique, d'un agent réducteur compatible et de conditions de température réglables pour la synthèse modulée en taille.(11)

3.3 Co-précipitation

Cette technique implique la précipitation d'oxyde de fer à l'aide d'une forte base. Des solutions stables de sel de fer de concentration connue doivent être chauffées avec l'ajout d'une base forte accompagnée d'une agitation vigoureuse. La solution résultante vieillit pour précipiter et est lavée plusieurs fois par décantation. Le

matériau solide obtenu est ensuite chauffé à des températures plus élevées dans des conditions de vide. La technique de Co précipitation modifiée implique le mélange de solutions cationiques et anioniques ensemble, et la surveillance régulière du pH et de la température aboutit à la synthèse de nanoparticules à taille contrôlée.(11)

3.4 Synthèse hydrothermale

La voie de synthèse hydrothermale utilise des chlorures, sulfates ou solution de sel de nitrate avec l'ajout d'une base. Le mélange résultant peut être oxydé à l'air, conduisant à la formation d'oxyde de fer suspension de nanoparticules, qui plus loin sur l'autoclavage a comme conséquence la formation de nanoparticules d'oxyde de fer. La variation des conditions de réaction, y compris le pH, la température et la composition des solvants, peut entraîner une variété de nanoparticules d'oxyde de fer de taille utilisant un effet sur la nature magnétique des particules. En règle générale, les précurseurs de sels de chlorure sont préférés aux nitrates et aux sels de sulfate car les nitrates sont facilement oxydés et les sulfates ont tendance à former de l'oxosulfate, ce qui peut être une option difficile à éliminer. Cependant, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes est rapportée par Hu et al pour la synthèse efficace et rapide de nanoparticules d'oxyde de fer par voie hydrothermale.(11)

3.5 Technique de l'émulsion

Il s'agit d'une technique d'extension appliquée pour augmenter la bio-activité des nanoparticules magnétiquement structurées. Le processus implique l'encapsulation des nanoparticules d'oxyde de fer avec des polyesters, ce qui entraîne étant plus biocompatible que les autres techniques conventionnelles. Le procédé comprend l'utilisation de poly (d, l-lactide-co-glycolide) (PLGA), de poly (d, llactide) (PLA) et de poly (glycolide) (PGA) comme agent émulsifiant sur les nanoparticules d'oxyde de fer. Il est rapporté que la technique de synthèse a réussi à améliorer la stabilité, la biodégradabilité et propriété magnétique des nanoparticules d'oxyde de fer. Il y a diverses méthodes pour utiliser la technique de la microémulsion, et l'une de ces consiste à mélanger deux réactifs, A et B, dans des phases aqueuses

de deux microémulsions de type o/w, qui forment ensuite un précipité lors du mélange. Le procédé ci-dessus peut être utilisé pour la synthèse contrôlée par la taille et la forme. L'autre technique consiste à ajouter des agents réducteurs ou précipitants agents dans la microémulsion aqueuse. La technique consiste à utiliser une variété de tensioactifs comme le bis (2-Ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), le dodécyl sulfate de sodium (SDS), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), polyvinylpyrrolidone (PVP), sulfosuccinate de diéthyle (DES). Cependant, le produit de microémulsion est difficile à mettre à l'échelle et le tensioactif peut affecter les propriétés des nanoparticules magnétiques.(11)

3.6 Méthode en phase gazeuse

Dans la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le gaz porteur et le matériau précurseur a traversé la chambre de réaction sous vide à haute température supérieure à 900 °C. La réaction se produit dans le chauffage chambre, et la formation de nanoparticules a lieu. Subséquent le traitement thermique entraîne une modification structurelle, une purification, une cristallisation, des changements morphologiques et la composition du matériau. Les précurseurs organométalliques peuvent être utilisés pour réagir à des températures et des pressions plus basses. Certains rapports suggèrent une croissance directe des nanoparticules d'oxyde de fer à des températures et des pressions inférieures. La technique du plasma micro-ondes décomposer l'acétylacétonate de fer ou le cyclopentadiényle de fer à température autour de 300–500 °C et 1–20 torr dans une atmosphère d'oxygène. Des nanoparticules d'oxyde de fer uniformes et bien cristallisées ont été rapportées en utilisant la technique de pyrolyse laser en une étape. Le pentacarbonyle de fer est utilisé comme précurseur et l'éthylène peut être utilisé comme gaz vecteur dans cette technique. Le fer carbonyle se décompose en fer et en carbone le monoxyde, qui subit ensuite une oxydation avec l'air. Bien que le matériau obtenu dans ce procédé soit de la forme la plus pure, le rendement est faible, les variables de

contrôle sont difficiles à obtenir le plus pur forme de produits, et le coût de l'équipement est très élevé.(11)

3.7 Méthode du plasma thermique

Lei et al. ont rapporté la synthèse d'oxyde de fer supermagnétique nanoparticules par la technique de l'arc plasma thermique où le Ferrocène est utilisé comme matériau précurseur et de l'oxygène soumis au noble chambre à plasma thermique assistée par gaz. La vapeur de ferrocène produite était introduite dans le plasma lit, composé d'un tube en acier inoxydable et de billes de verre chauffant à 120 °C et maintenir la pression à environ 81 kPa. Le gaz porteur l'argon est utilisé pour transporter les mélanges de ferrocène et d'oxygène vers le plasma chambre, qui passe ensuite à travers le tube en céramique où les nanoparticules nucléés et sont collectées sur le collecteur d'échantillons. Les conduites de distribution de précurseurs pour l'alimentation en ferrocène et en oxygène sont maintenues à 125–135 °C pour éviter la condensation du ferrocène avant entrant dans la chambre à plasma. Le taux d'oxydation du ferrocène peut être contrôlé en employant un contrôle de l'apport d'oxygène dans le système. La source de plasma thermique dans le procédé est la torche à plasma, et le fer pentacarbonyle peut également être utilisé comme substitut à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer. Cependant, en raison de sa faible stabilité et de sa toxicité élevée, le ferrocène en tant que précurseur est préféré. La méthode thermique peut largement être employée pour super magnétisme mais sont plus chers que les autres techniques conventionnelles.(11)

4. Applications

Les domaines d'applications des nanoparticules de magnétite nue ou fonctionnalisée sont très nombreux et incluent une pléthore de domaines multidisciplinaires de la science et de l'ingénierie, dominés par trois domaines scientifiques : la physique, la chimie et la science des matériaux (figure I.6).

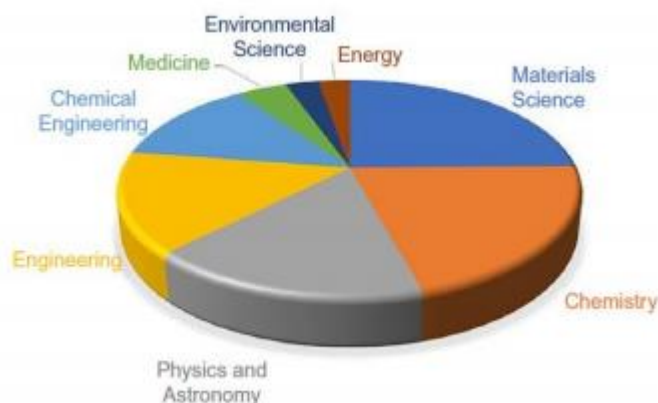


Figure I.6: Publications scientifiques traitants des nanoparticules magnétiques en fonction des disciplines selon Scopus.

Dans le domaine biomédical, les nanoparticules de magnétite sont utilisées pour l'hyperthermie magnétique, dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM), le transport et le relargage des médicaments, etc. Dans le domaine de l'énergie, elles sont considérées comme d'excellents matériaux pour la fabrication d'électrodes dans les technologies de stockage d'énergie. L'enregistrement magnétique est aussi l'une des applications où elles ont un grand potentiel, notamment dans les disques durs présentant une taille moyenne de 10 nm par domaine magnétique. Dans le domaine de la catalyse, elles jouent un rôle important en tant que nanocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques par des réactions chimiques de type Fenton, ou en tant que supports de catalyseur, avec l'avantage d'être facilement collectées par séparation magnétique et ensuite de pouvoir être réutilisées. De plus, lorsqu'elle est fonctionnalisée avec des agents appropriés, la magnétite présente une capacité d'adsorption plus élevée que nue vis-à-vis de l'élimination des contaminants de l'eau et de l'air.(10)

VII. Les Nanoparticule d'oxyde de zinc

1. Définition

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont également un large éventail d'applications dans d'autres domaines, comme les pigments, les additifs pour caoutchouc et les dispositifs optiques. Les nanoparticules d'oxyde de zinc, en tant que catalyseur, peuvent être utilisées dans la production verte et rapide de bêta-phosphono-

malonates et ce composé à une application plus large dans le domaine médical et chimique. Elles peuvent être utilisées comme un catalyseur efficace et recyclable pour la synthèse de la xanthine. Les propriétés naturelles remarquables des nanoparticules d'oxyde de zinc les rendent attrayantes dans l'industrie alimentaire, en tant que spécialiste antifongique potentiel. Les nanoparticules d'oxyde de zinc constituent une nouvelle classe d'antifongique, utilisée pour améliorer la qualité des aliments. Les NPs de ZnO ont montré une capacité spéciale à inhiber la croissance de bactéries comme *S. aureus* et *E. coli* dans le lait et le TSB. Ces nanoparticules peuvent donc être utilisées comme expert antibactérien dans divers produits de la vie quotidienne comme les crèmes, les bains de bouche, les bandages, etc. Les nanoparticules d'oxyde de zinc sont des nanomatériaux qui ont une tonne d'utilisation dans les médicaments et les techniques vertes et peuvent être préparées en toute sécurité à moindre coût.(12)

2. propriétés de ZnO

2.1 Propriété structurel

Il existe trois structure cristallines de ZnO : la wurtzite hexagonale, la structure cubique zinc-blende et un sel gemme cubique rarement observé (type NaCl) comme le montre la figure. Dans les conditions normales, la structure la plus thermodynamiquement stable est la forme wurtzite. La structure zinc-blende est métastable et ne peut être stabilisée que par croissance épitaxie sur des substrats cubiques alors que la structure cubique sel-sel n'est habituellement stable que sous une pression extrême (~2GPa).(13; 14)

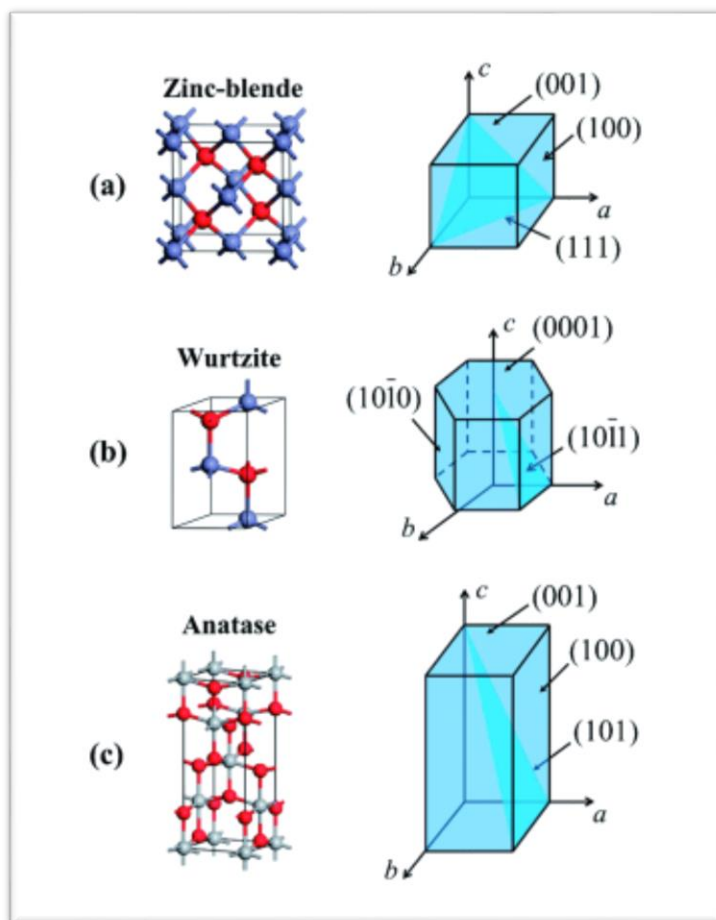


Figure I.7: Différentes structure d'oxyde de zinc.(15)

Tableau I.1 : Caractérisation cristallographique de ZnO (16)

Caractérisation	Forme wurtzite
Paramètre de maille	$a=3.3499 \text{ \AA}$ $c=5.2060 \text{ \AA}$ $c/a=1.6019 \text{ \AA}$
Distance entre Zn^{2+} et O^{2-}	Suivant l'axe <i>c</i> $d=1.96 \text{ \AA}$ Pour les autre voisine $d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$\text{Zn}^{2+}=0.60 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-}=1.38 \text{ \AA}$

2.2 Propriété électrique

Il est aujourd'hui admis que le composé ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, égale à 3,36 eV à température ambiante. Cette valeur est élevée, si bien qu'un cristal parfait de ZnO posséderait un caractère isolant ; de plus, cette dernière varie suivant le mode de préparation (création des défauts cristallins comme des lacunes de O) et le taux de dopage (qui consiste à remplacer un certain nombre d'atomes de Zn par un autre élément du tableau périodique, souvent les métaux de transition comme le Fe, Ni, Co, Cu etc. et les terres rares comme Er, Nd, etc.), entre 3,30 et 3,39 eV.(17)

En réalité, ZnO présente généralement, dans des conditions classiques de synthèse, un écart à la stœchiométrie: il est excédentaire en Zn si bien que sa formule est en réalité $Zn_{1+x}O$. Cet écart est attribué à la présence de défauts cristallins tels que des atomes de Zn interstitiels (défaut de type Frenkel) et/ou des lacunes de O (défaut de type Schottky)(18)

2.3 Propriété optique

Pour ces propriétés on distingue le monocristal idéal, le monocristal réel possédant des défauts non intentionnellement introduits. Le passage du monocristal aux nanostructures entraîne également des effets propres aux nanomatériaux, tels le confinement quantique ou l'exaltation des effets de surface. Compte tenu du faible rayon de Bohr dans ZnO (2.3 nm), les effets de confinement ne sont accessibles qu'aux très petites tailles. Les défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels que des atomes interstitiels, des lacunes, des défauts étendus comme les dislocations, ou encore des molécules adsorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface. Ces défauts vont considérablement influencer sur les propriétés électroniques. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence PL. Les spectres de PL montrent l'existence de 2 pics d'émission, un premier pic situé dans le domaine ultra-violet ($\lambda = 375$ nm) et un deuxième dans le domaine du visible ($\lambda = 640$ nm). La bande d'émission dans

l'ultra-violet correspond à la transition du gap optique, soit 3.31 eV. Leung et al ont montré que les spectres de PL présentent une bande d'émission dans le domaine du visible plus importante selon la méthode d'élaboration ou de traitement. Cette deuxième bande correspond à une émission de couleur.(19)

3. Synthèse des nanoparticules de ZnO

Les NPs ZnO Les méthodes chimiques comprennent la précipitation, la microémulsion, la réduction chimique, les techniques sol-gel et hydrothermales, qui peuvent entraîner une consommation d'énergie élevée lorsque des conditions de pression ou de température élevées sont requises dans le processus. Parmi les méthodes chimiques, la plus utilisée est la synthèse sol-gel, développée par, qui utilise un sel précurseur de zinc (nitrate, sulfate, chlorure, etc.) et un réactif chimique afin de réguler le pH de la solution et d'éviter la précipitation de $Zn(OH)_2$. Ensuite, cette solution sera exposée à un traitement thermique à des températures allant jusqu'à 1000 °C pour obtenir les NPs ZnO.

Des stabilisateurs chimiques, tels que des citrates ou des polymères comme les polyéthylèneglycols, la polyvinylpyrrolidone et les copolymères séquencés amphiphiles, peuvent être ajoutés à la synthèse des NPs ZnO pour contrôler la taille des nanoparticules et éviter leur agglomération (En outre, un facteur important à prendre en compte lors de la synthèse chimique est que la concentration des produits chimiques utilisés dans le processus peut influencer considérablement la taille et la forme des particules. Il est connu qu'il est possible d'obtenir des particules de quelques nanomètres (5-10 nm) jusqu'à une taille micrométrique en utilisant le même procédé mais des concentrations et des rapports de produits chimiques différents.

Bien que moins utilisées que la méthode chimique, les NPs ZnO peuvent être synthétisées via des techniques physiques par dépôt en phase vapeur, plasma et irradiation ultrasonique. Néanmoins, ces techniques nécessitent généralement une grande quantité d'énergie et un équipement robuste, ce qui augmente le coût des produits. Une autre approche pour obtenir des NPs ZnO consiste à utiliser la

synthèse biologique, qui est apparue comme un processus alternatif respectueux de l'environnement.(20)

4. Application d'oxyde de zinc

4.1 Application de ZnO sous forme de poudre

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petite quantité d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.(21)

4.2 Application de ZnO sous forme des couches minces

L'application de ZnO sous forme de couche mince est diverse, il peut être utilisé comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la

lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. Ainsi, les propriétés électrochromes des couches minces de ZnO sont utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité.(22)

VIII. Lawsonia inermis

1. Définition

Henné est un membre de la famille Lythraceae qui se compose d'environ 500 espèces, largement répandue dans les régions tropicales avec relativement peu d'espèces dans les régions tempérées. *Lawsonia inermis* est généralement considéré comme originaire d'Afrique et d'Asie. Il est largement cultivé dans les régions tropicales du monde au Soudan, l'Egypte, la Chine et l'Inde. Les principaux pays producteurs sont le Soudan, l'Egypte et l'Inde. Plante Henné pousse sur tout type de sol, de loam léger à loam argileux, mais fait de mieux sur les sols lourds, qui sont rémanentes de l'humidité. Il tolère un peu alcalinité dans le sol. La propagation est effectuée par les semences et les boutures. Feuilles de henné ont été largement utilisés pendant des siècles au Moyen-Orient, l'Extrême-Orient et de l'Afrique du Nord comme colorant pour les ongles, les mains et pieds, les cheveux et textile. Henné est également utilisé dans le traitement des problèmes de peau, maux de tête, la jaunisse, l'amibiase et l'élargissement de la rate. Henna a été utilisé aussi cosmétiquement et médicinal pendant plus de 9000 ans. Traditionnellement en Inde. Henné symbolise la fertilité. Son utilisation est devenue populaire en Inde en raison de son effet de refroidissement dans les étés indiens chauds. Feuilles de henné, fleurs, graines, écorce de tige et les racines sont utilisées en médecine traditionnelle pour traiter une variété de maladies comme la polyarthrite rhumatoïde, des maux de tête, les ulcères, la diarrhée, la lèpre, fièvre, leucorrhées, diabète, maladie cardiaque, hépato protecteur et agent colorant.(23)

2. Description de la plante

Le henné est un arbuste de 2 à 6 mètre de hauteur possédant une écorce blanchâtre à grandes panicules de fleurs de type 4, blanches ou rose pale, d'odeur suave de rose, souvent épineux. Les branches près de la base, très ramifiées, grêles à écorce blanchâtre. Les feuilles caduques, opposées, simples, entières, ovales, acuminées de 2 à 3cm de long sur 1 à 1.5cm de large. Les fleurs de couleur variable, souvent blanches de type 4, petites, parfumées à odeur de rose. Les capsules sont sphériques de 5mm de diamètre avec un vestige de style présentant au sommet 4 loges renfermant de nombreuses graines.(24) (**Figure I.8**).



Figure I.8 : Aspect général du henné. (25)

CHAPTRE II
MATERIELS ET
METHODES

I. Introduction

Dans la première partie on a fait la préparation de l'extrait des feuilles de Lawsonia inermis puis on a préparé les particules de (Fe₃O₄-MCM-41) puis la formation des nano-composite (Fe₃O₄-MCM-41@ZnO).

La deuxième partie représente l'application du contrôle industriel de la pollution par les colorants (bleu méthylène) avec différents paramètres tels que la différence de concentration en MB, la différence de masse du nano-composite Fe₃O₄-ZnO et la différence de température surveillée par UV-Vis.

La troisième section comprend toutes les techniques de caractérisation des produits synthétisés, telles qu'UV-Vis, SEM, FTIR et DRX.

II. Produit chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés sont portés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : liste des produits utilisés

Produit	Symbole	Masse molaire
Chlorure de fer(II) hydraté	FeCl ₂ -6H ₂ O	234,29
Chlorure de fer(III) hexahydraté	FeCl ₃ -6H ₂ O	270,30
Ammoniaque	NH ₄ OH	35,04

Polluants utilisés :

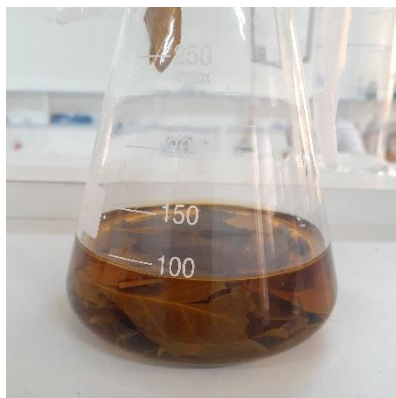
Le Bleu de méthylène : C'est un colorant qui appartient à la famille des colorants cationique. Sa formule moléculaire brute est C₁₆H₁₈N₃ClS et sa masse molaire est égale à 319,85 g/mol.

III. Mode opératoire

1. Préparation de l'extrait des feuilles Lawsonia inermis

Nous allons préparer les feuilles de Lawsonia inermis par un chauffage dans l'eau distillée d'une certaine masse des feuilles de Lawsonia inermis.

L'extrait obtenu a été filtré à travers de papier filtre.



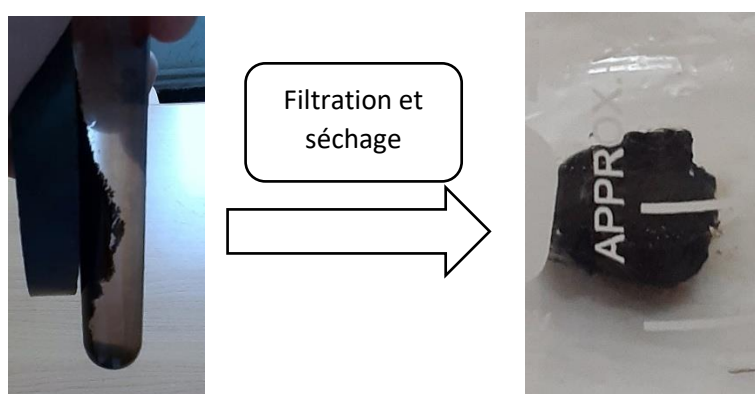
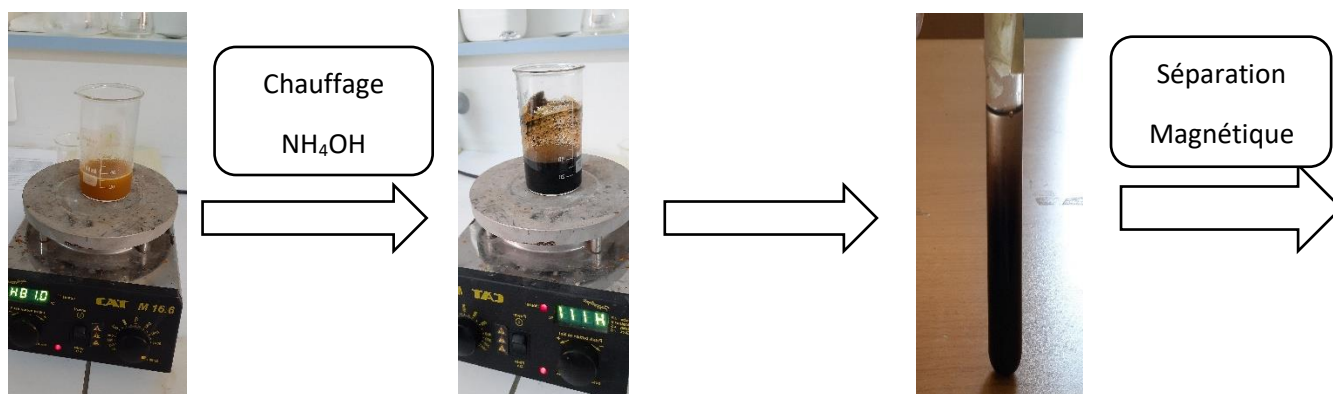
2. Synthèse de Fe₃O₄-MCM-41

Pour préparer des particules Fe₃O₄@MCM-41

On met 1g de MCM-41 dans 50ml d'eau distillée, agiter jusque 5min, puis ajoute 1,2g de FeCl₂.6H₂O et 2g de FeCl₃.4H₂O dans la solution est ensuite agité et chauffé pendant 20min.

On chauffe à 50°C et on a ajouté NH₄OH (32% .5ml) goutte à goutte agité et chauffé jusqu'à ce que la couleur noir pouvant ainsi que la formation de Fe₃O₄@MCM-41.

On filtre le produit puis on laisser sécher pendent 3 jours.

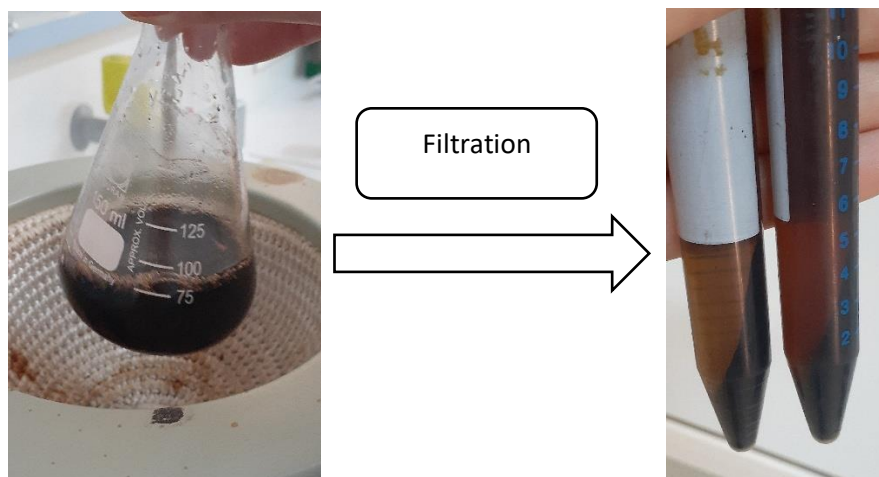


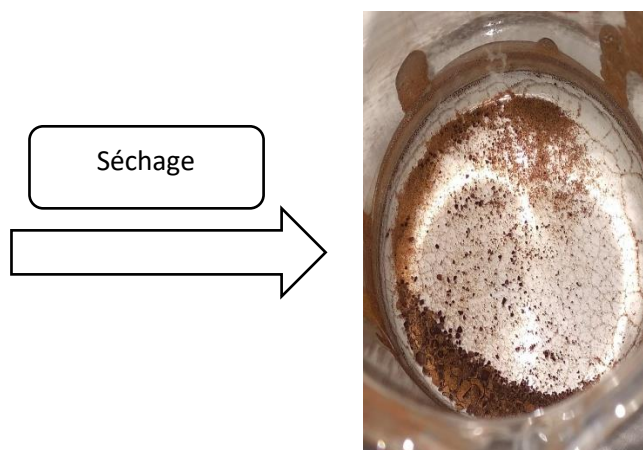
3. Synthèse des nanoparticules Fe₃O₄-MCM41@ZnO

Dans un erlenmeyer, nous mettons une masse 1.6 g de (MCM-41-Fe₃O₄), puis ajoutons 0.5 g de ZnO, on a ajout 50ml de l'extrait aqueuse, chauffons pendant 30 min, puis on a ajout quelque goutte de NaOH (2M).

Mesure le PH (PH=11).

Nous séparons les particules résultantes, puis les séchons à 100°C pendant 3 jours.





IV. Etude de la dégradation de colorants

Préparation de solution

On prend 10 ml de BM avec une concentration 5.10^{-4} puis on a ajouté 10 ml de l'eau distillée. Ainsi la dégradation de bleu méthylène.

Testes Catalytique :

Nous avons préparé 2 tubes :

1^{er} tube : 2ml de BM

2^{ème} tube : 12ml de BM+ 90.09mg de support (Fe_3O_4 -MCM41-ZnO)

V. Technique de caractérisation

1. La Spectroscopie UV-Visible

1.1 Caractérisation par spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-visible ou spectrométrie UV-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase

gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe. **(26)**

L'analyse quantitative est possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation suivant :

$$A = \xi \cdot c \cdot l = -\log T = \log (I_0/I)$$

Avec:

A: Absorbance (sans unité)

C: Concentration molaire (mol/l)

ξ : Coefficient d'absorption molaire

L : Longueur du chemin lumineux à travers l'échantillon (cm).

T : Transmittance

I_0 : Radiation incidente

I : Radiation transmise



Figure II.1 : Image d'un spectrophotomètre ultraviolet

1.2 Principe d'un spectromètre à ultraviolet

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 200 à 400 nm environ et visible (VIS) de 400 à 800 nm environ est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimique. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-VIS appelées chromophore.

L'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transition électronique entre différents niveaux d'énergie. Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité. Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de rayonnement.(27)

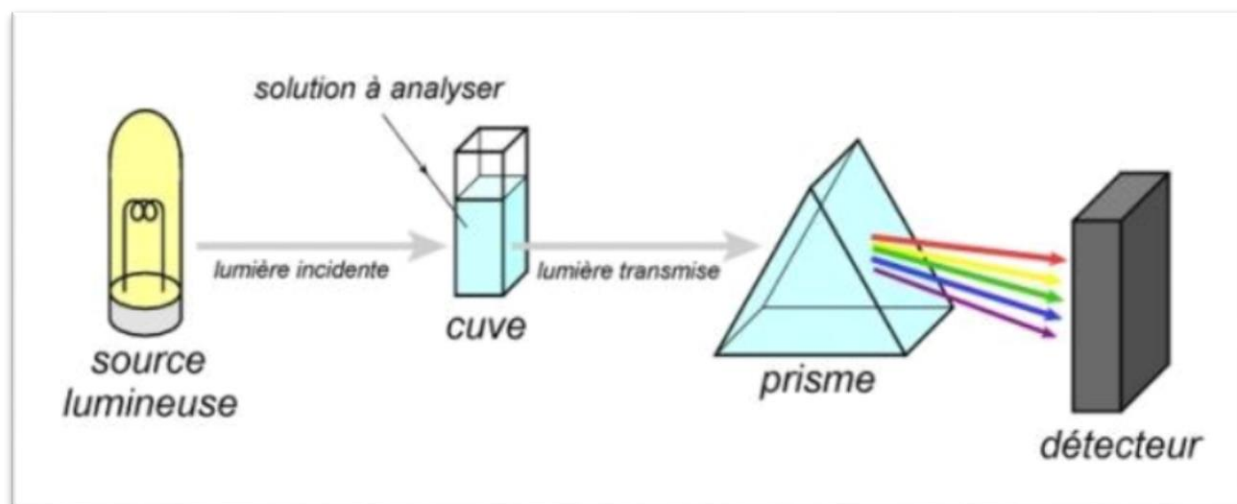


Figure II.2 : Principe de spectrophotomètre UV-Visible.(28)

2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

2.1 Caractérisation par infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) d'échantillons solides comme les SPIONs peut être comprise comme le rayonnement émis par une source IR qui passe à travers un interféromètre composé d'un séparateur de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. L'interféromètre mesure la longueur d'onde de la lumière émise via des motifs d'interférence qui permettent d'augmenter la précision. Le spectre IR est obtenu en appliquant un rayonnement IR à un échantillon et en mesurant l'intensité du rayonnement passant à un nombre d'onde spécifique. Le nombre de balayages peut être ajusté en fonction de la qualité requise pour l'analyse de l'échantillon. Le rayonnement IR de certains groupes moléculaires peut être détecté à un nombre d'onde spécifique. L'axe x du spectre représente le nombre d'onde tandis que l'axe y représente l'absorbance ou la transmittance.(29)

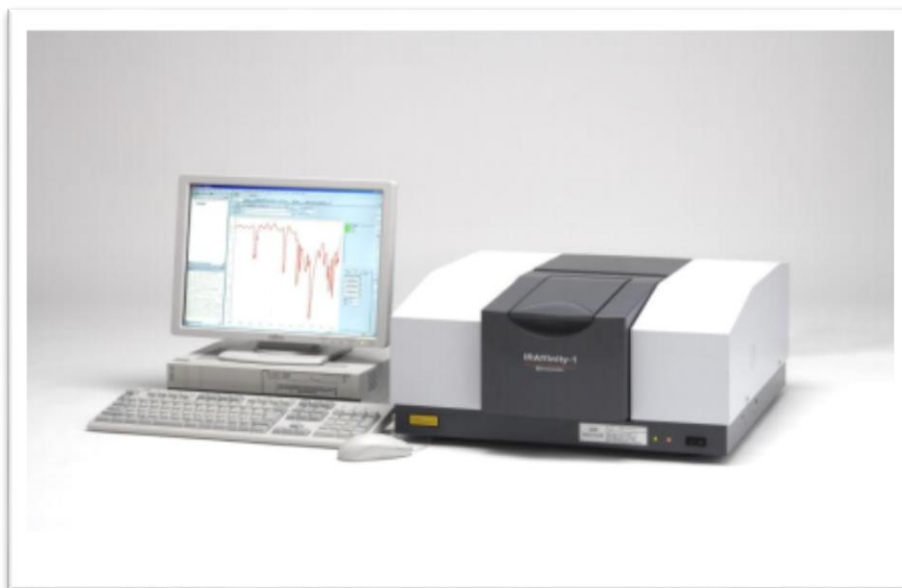


Figure II.3: Image spectrophotomètre infrarouge.(28)

2.2 Principe de la spectroscopie infrarouge

En spectrophotométrie IR on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre 400 cm^{-1} et 625 cm^{-1} . lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde, le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.(28)

3. La diffraction des rayons X

3.1 Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.(30)



Figure II.4 : Image de la diffraction de rayon X.(31)

3.2 Principe de la diffraction de rayon X

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des rayons X d'échantillons pulvérulents (dite diffraction X sur poudre) est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau des rayons X incident est envoyé sur un ensemble d cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg (32) est respectée :

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

Tel que : d_{hkl} représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident

n est un entier qui représente de l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

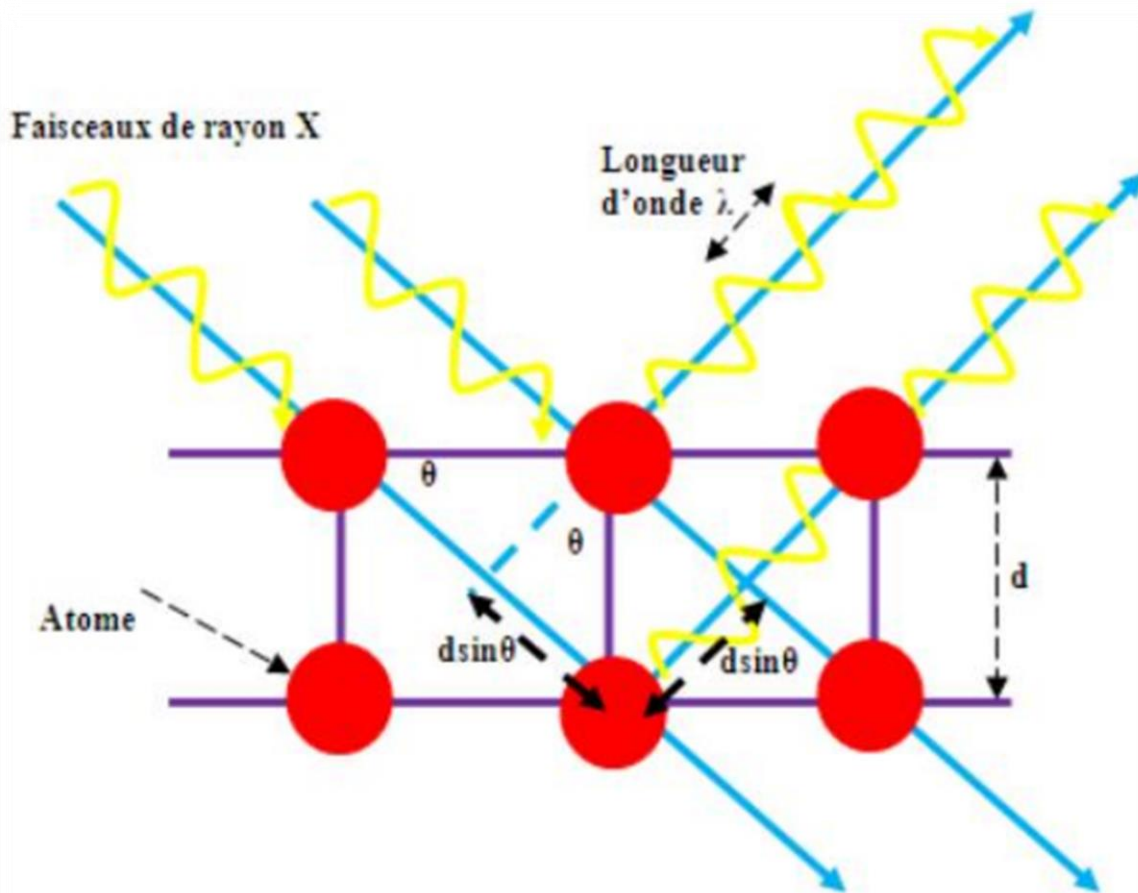


Figure II.5 : schéma de principe de la diffraction de rayon X par réseau cristallin.
(33)

4. Microscopie électronique à balayage

4.1 Caractérisation de MEB

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à une des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ important ce qui permet l'observation d'échantillon rugueux. Par ailleurs les différents détecteurs d'électrons présents dans la microscopie permettent de choisir entre plusieurs signaux détaillés ci-dessous. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons

focalisé d'énergie de quelque keV (5 à 20 keV) et détection d'électrons réémis par, l'échantillon.(34)



Figure II.6 : Image de microscopie électronique à balayage.(35)

4.2 Principe de la microscopie électronique à balayage

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du $3m^3$, dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé.(36)

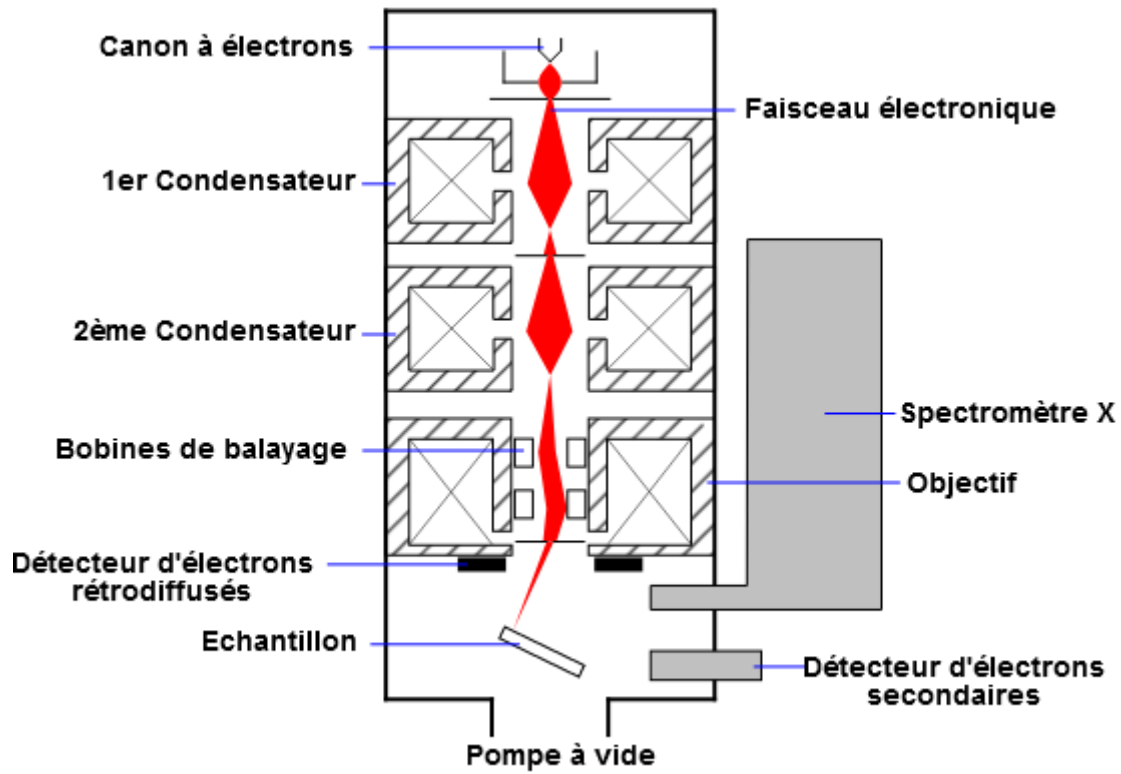


Figure II.7 : schéma de principe d'un MEB.(37)

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSION

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de l'étude concernant l'élaboration des nanocomposites ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MCM-41@ZnO}$).

II. Caractérisation de Fe_3O_4

1. Diffraction de DRX

Le diffractogramme de rayons X de la magnétite (Figure III.1) montre les principales raies caractéristiques de la magnétite conformément à la littérature. Les réflexions à $2\theta =$ au 30° , 35° , 43° , 53° , 57° et 62° , correspondent aux plans réticulaires (220), (311), (400), (422), (511) et (440) de la magnétite avec une structure cubique. La largeur des raies peut résulter de la taille réduite des particules obtenues ou éventuellement être la conséquence d'oxydes de fer mal cristallisés.(38)

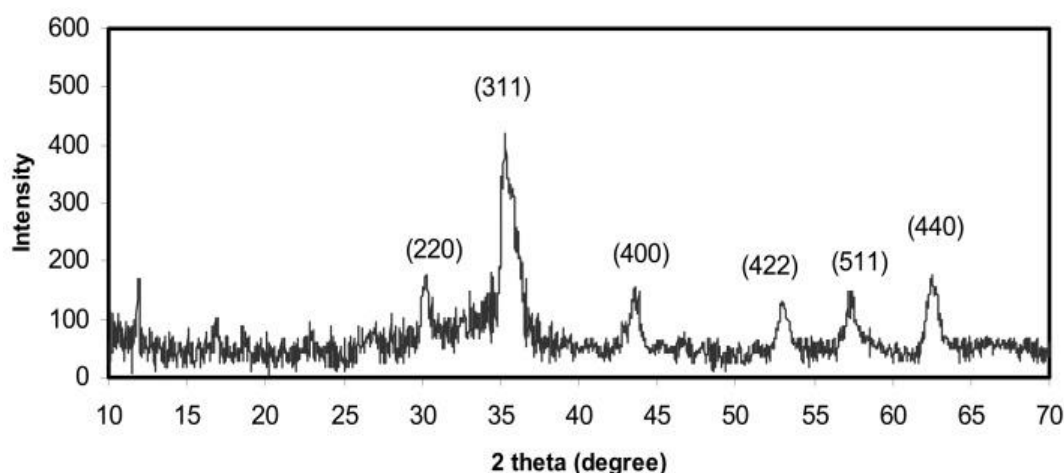


Figure III.1 : rayon diffraction DRX de Fe_3O_4 .(39)

2. Spectroscopie IR

Spectres Th FT-IR de Fe_3O_4 préparé les nanoparticules sont présentées à la Figure III. 2 Ces spectres montrent que les données sont les mêmes comme rapporté dans la littérature. Un pic fort à environ 592 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'étirement Fe-OFe. La large bande à environ 3400 cm^{-1} est due à l'eau adsorbée et à OH groupes.(40)

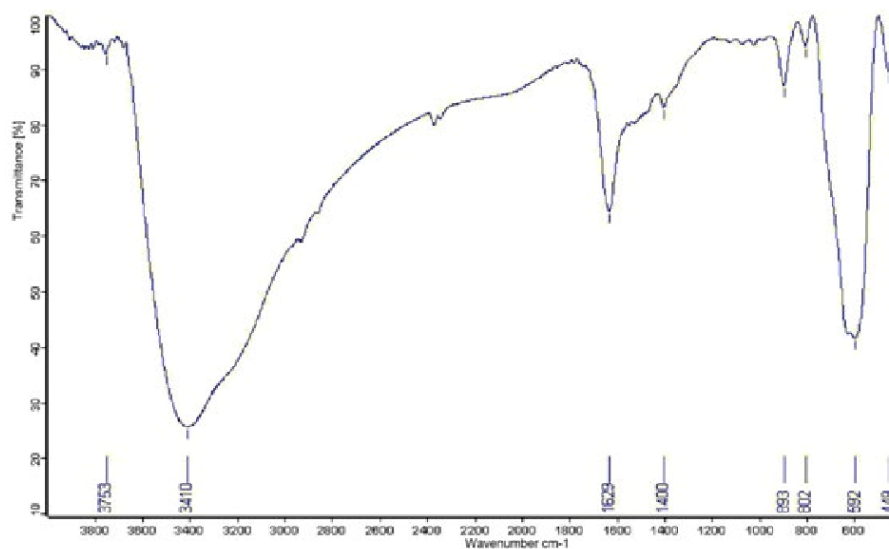


Figure III. 2 : Spectres IR de la nanoparticule magnétique Fe₃O₄.

III. Caractérisation de ZnO

1. Diffraction DRX

Les différents pics à [1 0 0] [0 0 2] [1 0 1] [1 0 2] [1 1 0] [1 0 3] [1 1 2] et [2 0 1] de la radiographie le diagramme de diffraction avec la structure wurtzite était en bon accord avec les nanoparticules qui ont été préparées en utilisant différentes méthodes chimiques.(41)

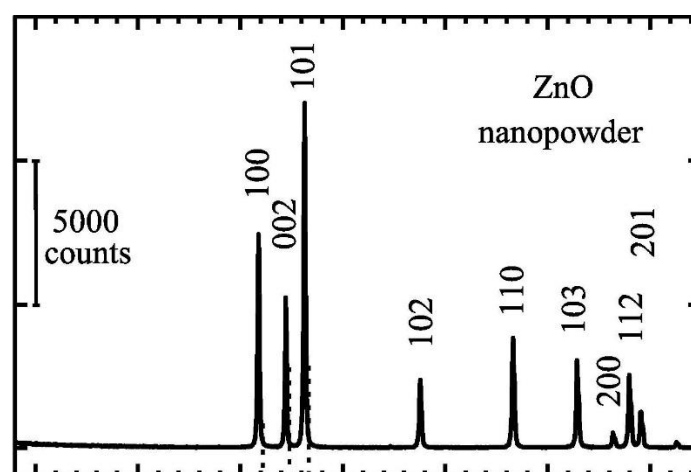


Figure III.3 : diffraction DRX de ZnO.(42)

2. Spectroscopie IR

Le spectre FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées a été enregistré de 475 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} à température ambiante pour détecter la liaison d'étirement et le groupe fonctionnel dans la nano-poudre comme le montre la Figure III. 3. Un pic a été obtenu à 542 cm^{-1} , ce qui est lié au mode de vibration d'étirement zinc-oxygène (Zn-O). Deux petits pics à 1032 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} correspondent à la vibration de flexion des groupes fonctionnels C-H et C-O respectivement, qui peuvent être attribuées à la petite trace de poudre d'acide citrique utilisée au cours du processus de synthèse. Le pic à 1632 cm^{-1} montre la vibration de flexion des molécules d'eau. Deux autres pics à 2926 cm^{-1} et 3438 cm^{-1} ont indiqué la présence de CO₂ et de groupes hydroxyle (O-H) chimisorbés à la surface des nanoparticules de ZnO synthétisées.(42)

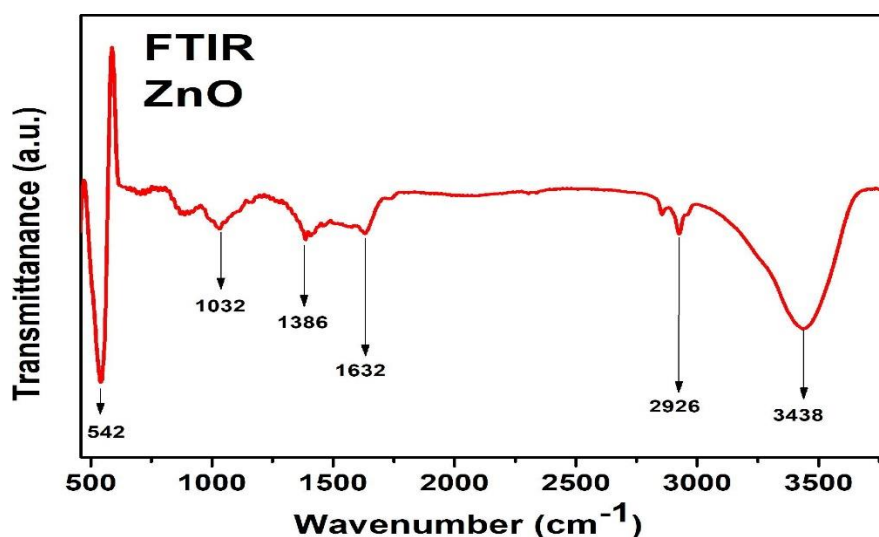


Figure III. 4 : spectre IR de nanoparticule de ZnO.(42)

IV.Application

Les nanoparticules ainsi préparé ont été utilisé comme support pour la dégradation de BM.

1. Dégradation du bleu méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Son spectre visible est donné par la figure III. 1. Il est caractérisé par un bande maximale $\lambda = 665 \text{ nm}$.

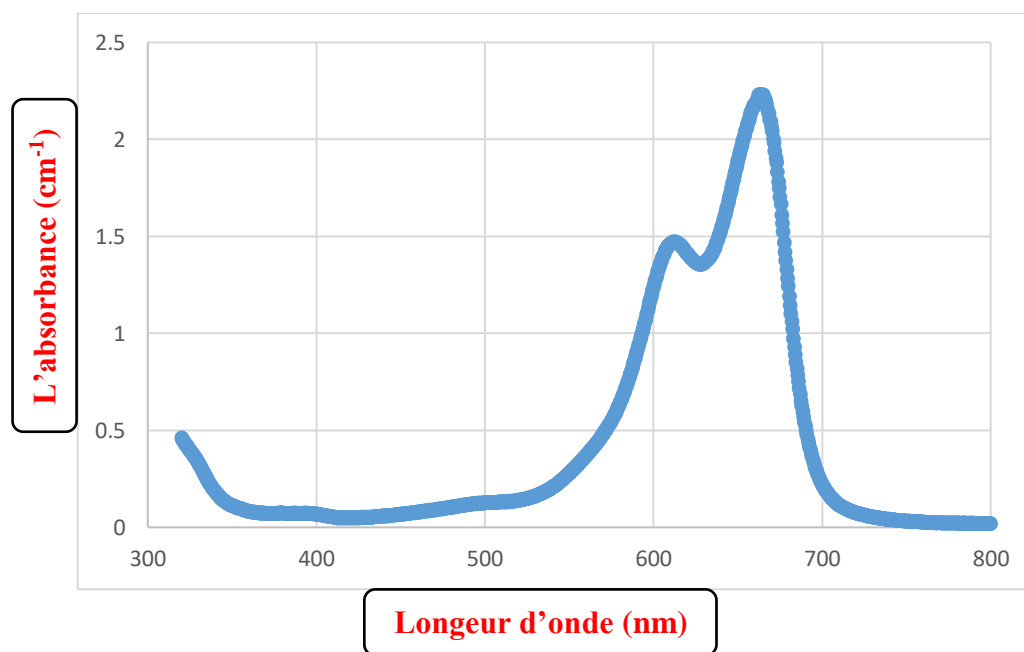


Figure III. 5 : Spectre UV/Visible du Bleu de Méthylène

2. Caractérisation d'UV-Visible

La figure III.6 révèle les changements de spectres dégradation de la solution de BM en présence des nano-composites Fe_3O_4 -MCM-41@ZnO sous irradiation lumineuse visible à différents temps de réaction. L'intensité des bandes diminue progressivement en augmentant le temps de contact.

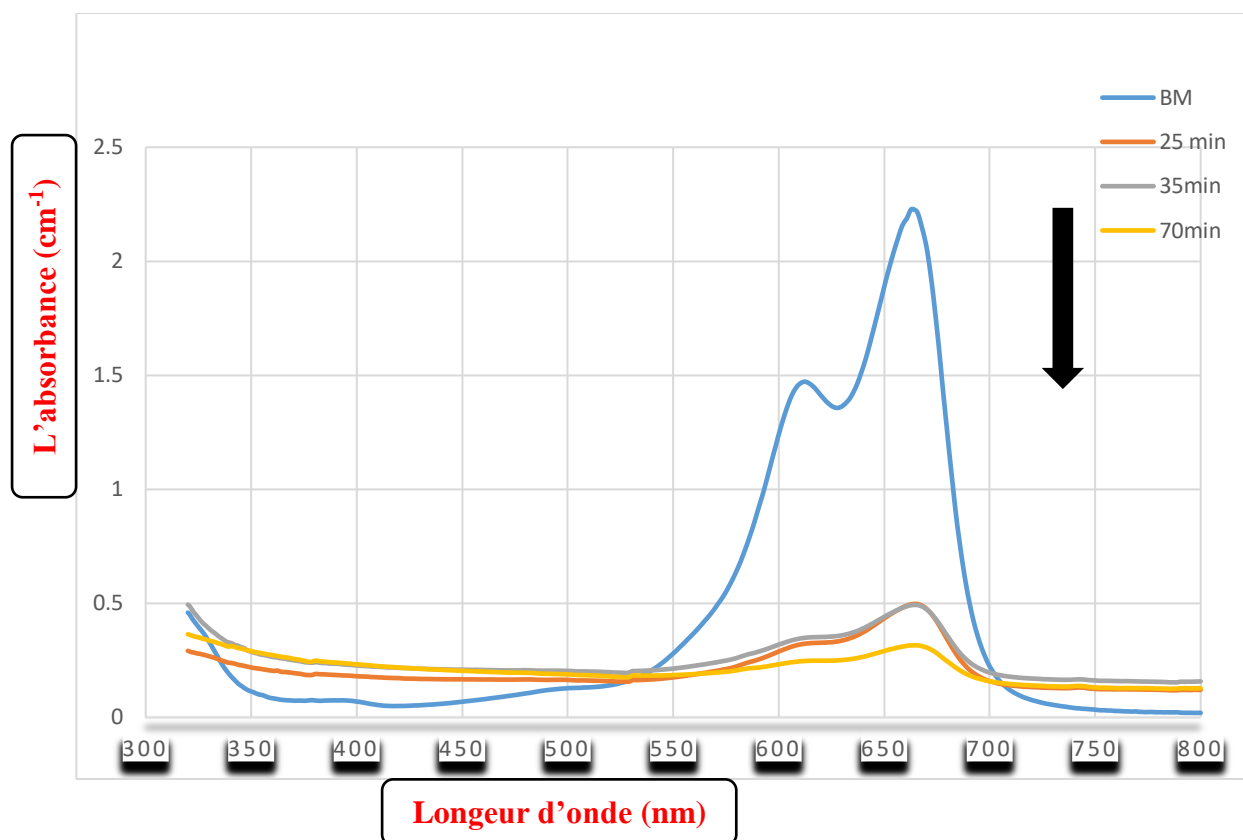


Figure III.6 : Spectres d'absorbance UV-visible de la décomposition de BM en présence de nano-composite Fe₃O₄-MCM-41@ZnO.

3. Effet du temps

Le spectre suivant présente les évolutions de l'absorbance de BM en fonction de temps en remarque :

L'absorbance diminue en fonction de temps.

La dégradation de BM est de l'ordre de 90% ; ce qui montre l'efficacité du support (les nanoparticules) pour la dégradation du polluant organique (le BM).

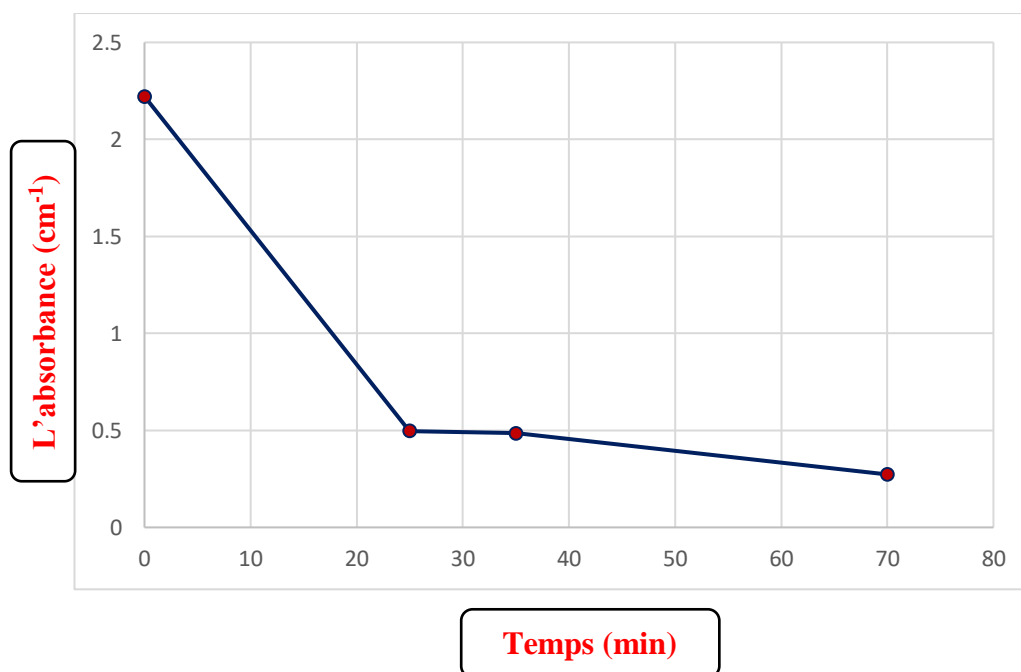


Figure III. 7 : évolution de la courbe l'absorbance en fonction de temps

A : $t=0$ min la dégradation d'environnement est nul.

$t=25$ min et $t=30$ min Nous avons une dégradation d'environnement entre 79% et 80

$T=70$ min nous avons 90% de dégradation d'après la courbe, nous concluons que plus temps est long, plus le produit est dégradé.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif principal de cette étude est de biosynthèse des nanocomposites à base de (Fe₃O₄-MCM-41@ZnO) et son application dans la dégradation des cyanobactéries.

Bleu méthylène (utilisé comme colorant modèle). Le support ainsi préparé a une bonne capacité d'éliminer l'eau chargée de substances teinture. En fait, l'effet des paramètres expérimentaux sur la dégradation a été étudié. Les colorants étudiés permettent d'optimiser les conditions du procédé. Dans cette recherche, il a été mis en évidence le traitement des solutions de colorant dilué avec une concentration plus faible, plus la température est élevée, plus le colorant est retiré rapidement de l'eau.

Référence bibliographique

Référence bibliographique

1. Panneerselvam P, Morad N, Tan KA. 2011. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of hazardous materials* 186:160-8
2. de l'Afsset A. 2006. Les nanomatériaux.
3. Chahinez T. 2018. Neurotoxicité Des Nanoparticules D'oxyde De Fer Et L'effet Protecteur De Selenium Chez Les Lapins *Oryctolagus Cuniculus*.
4. Bouakkaz N, Karrai Z, Aouar L. 2020. Activité antimicrobienne des nanopoudres (NPs) d'oxyde de zinc (ZnO) contre les germes des infections nosocomiales.
5. J.L.Gardea-torresdey JP, E. Gomez ,J. Peralta-Videa ,H. Troiani , Santiago P., Yacaman M. 2002. «FORMATION ET CROISSANCE DES NANOPARTICULES AU SEIN DES PLANTES VIVANTES DE LUZERNE,» nano Lett, Vols. 1 sur 2397-401, p. V .2, 2002.
6. Ahangaran F, Navarchian AH. 2020. Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 286:102298
7. Shariatinia Z, Pourzadi N. 2021. Designing novel anticancer drug release vehicles based on mesoporous functionalized MCM-41 nanoparticles. *Journal of Molecular Structure* 1242:130754
8. Lambert JH. taissier benamor"synthèse et caractérisation de silice mésoporeuse a porosité contrôlée" , Thèse de doctorat,Ecole doctorales (ED 494).
9. Mathew DM, Pushpalatha C, Anandakrishna L. 2021. Magnetic nanoparticles: A novel adjunct for dentistry. *Materials Today: Proceedings*
10. Robinson MR. 2019. *Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon*. Université de Lorraine
11. Roy SD, Das KC, Dhar SS. 2021. Conventional to green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles; its application as catalyst, photocatalyst and toxicity: A short review. *Inorganic Chemistry Communications* 134:109050
12. Fréchette-Viens L. 2019. Détection et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de zinc par spectrométrie de masse à plasma inductif en mode particule unique (single-particle ICPMS).
13. K. Westermark H. H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, J. Phys. Chem. B,2002,106, 10108.

Référence bibliographique

14. Tapan K. Application of zinc oxide varistors, Journal of the American ceramics society, 2005.
15. Waclawik JCaER. Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media, RSC Adv., 2014, 4, 23505-23527.
16. J. Jousot-Dubien. 1962. Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris.
17. Weast ERC. 1975. Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, CRS Pressys.
18. Bachiri EM. 1999. G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thim Solid Films, 348, 165.
19. Zehani M. 2014. *Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc: mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques.* Université Paris-Nord-Paris XIII
20. Bandeira M, Giovanela M, Roesch-Ely M, Devine DM, da Silva Crespo J. 2020. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 15:100223
21. L. Selegard VK, F.S.oderlind, C.Vahlberg, M.Ahren, P.-Ok" all,, R.Yakimova KU, ACSAppl. . 2010. Mater. Interfaces, 2, 2010, 2128.
22. Khaled Zhou. 2013-2014. Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel,Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, .
23. YOUSFI I, BAFKEUR D, FANDOUGOUMA O. 2013. *Criblage biologique de deux extraits aqueux et méthanolique de deux plantes endémiques de la Wilaya d'Adrar.* Université Ahmed Draïa-Adrar
24. Goetz KGeP. 2017. Phytothérapie anti-infectieuse.
25. Catherine Cartwright-Jones Ph. 2015. Ancient Sunrise® Henna for Hair," Chapter 13, Henna and Your Health, Copyright © 2015, D, TapDancing Lizard LLC.
26. Skoog ea. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169(2007)173.
27. Y. N. 2008. contribution à l'étude de la cinétique de libération d'un principe actif : oxacilline sodique encapsulé en vue de déterminer les conditions de conservation .Ingénieur d'état : biologie : contrôle de la qualité et analyses : université Ziane Achour de Djelfa, Algérie. .
28. Yahiatene D. 2016. Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible. universite de bouira.
29. Mireles Nunez LK. 2019. *Nano-Delivery System of Nitric Oxide.* Polytechnique Montréal
30. Chelouche. S. 2012. propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Université Ferhat Abbas–Setif –Ufas (Algerie), .

Référence bibliographique

31. G. Montes-Hernandez. 2002. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, Strasbourg 1, 2002.
32. C. Kittel. 1972. Introduction à la physique de l'état solide, Ed. Dunod, .
33. S. Fisher SW, Xiaohui Peng, Shelagh Palma, Nicholas. Stanislaus, Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae, *Aquatic toxicology*, 102,2011,186-196.
34. K. Janssens et R. V. Grieken. 2004. «MICROANALYSE NON DESTRUCTIVE DES MATERIAUX DU PATRIMOINE CULTUREL».
35. Sengwa R, Saraswat M, Dhatarwal P. 2022. Comprehensive characterization of glycerol/ZnO green nanofluids for advances in multifunctional soft material technologies. *Journal of Molecular Liquids* 355:118925
36. C. Ayrat. 2009. « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat ; Université de Toulouse, 2009.
37. Mounir S. 2015. Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Mémoire de Doctorat, Dép de Physique, Uni de Freres Mentouri Constantine.
38. Y. Long ZC, J.L. Duvailb, Z. Zhang, M. Wan,. 2005. *Physica*, B 370,p. 39.
39. Loh K-S, Lee YH, Musa A, Salmah AA, Zamri I. 2008. Use of Fe₃O₄ nanoparticles for enhancement of biosensor response to the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Sensors* 8:5775-91
40. Rostami Z, Rouhanizadeh M, Nami N, Zareyee D. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles (MNPs) as an effective catalyst for synthesis of indole derivatives, 2018:
41. Nizamuddin S, Hymavathi A, Yaku G, Kumar UU. 2022. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles-A novel approach using Carica papaya leaf extract. *Materials Today: Proceedings*
42. Ahmad T, Pandey V, Husain MS, Munjal S. 2022. Structural and spectroscopic analysis of pure phase hexagonal wurtzite ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel. *Materials Today: Proceedings* 49:1694-7

ملخص:

تتعلق الدراسة المقدمة في هذه الأطروحة بتحضير مركبات نانوية Fe₃O₄-MCM-41@ZnO بواسطة مسار كيميائي اخضر .

أولاً، قمنا بتحضير جزيئات Fe₃O₄ النانوي في وجود MCM-41 في محلول مائي مقطر. في الجزء الثاني، يتم تصنيع المركب النانوي المحضر في وجود ZnO عن طريق مستخلص نباتي اخضر (الحناء) في الجزء الثالث يتم استخدام المركب الذي تم تصنيعه لمعالجة محلول الميثيلين الأزرق (BM) لإزالة الصبغة من الماء نتيجة تفاعل التحفيز الضوئي تحت تأثير درجة الحرارة.

Résumé

L'étude présentée dans cette thèse porte sur la préparation de nano-composites Fe₃O₄-MCM-41@ZnO par voie chimique verte.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des nanoparticules de Fe₃O₄ en présence de MCM-41 dans une solution aqueuse distillée. Dans la deuxième partie, le nano-composite préparé en présence de ZnO est fabriqué à partir d'extrait de plante verte (henné) dans la troisième partie. Le composé qui a été fabriqué est utilisé pour traiter la solution de bleu de méthylène (BM) Aqueux pour éliminer le colorant de l'eau à la suite d'une réaction photo catalytique sous l'influence de la température.

Abstract:

The study presented in this thesis concerns the preparation of Fe₃O₄-MCM-41@ZnO nanocomposites by green chemical process.

First, we synthesized Fe₃O₄ nanoparticles in the presence of MCM-41 in a distilled aqueous solution. In the second part, the nanocomposites prepared in the presence of ZnO is made from green plant extract (henna) in the third part. The compound that has been made is used to treat the solution of methylene blue (BM) Aqueous to remove the dye from the water as a result of a photo catalytic reaction under the influence of temperature.