

تیبیعیشلا تیطار قمیدلا تیرئاز جلا تیروهمجلا
République algérienne démocratique et populaire
یملعلا ثحبالو یلاعلا میلعتلا قرارو
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
یبیعیشوب جاحلب تنشومت نیع ةعماج
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Génie des Procédés



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Domaine : Sciences et de la Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux
Thème

**Utilisation des nanoparticules de ZnO
biosynthétisé à partir d'un extrait
aqueux d'une plante dans la
dégradation d'un polluant**

Présenté Par :

- 1) Melle **MATALSI NOUR EL HOUDA**
- 2) Melle **GHEZZAL FAYROUZ**

Devant le jury composé de :

Pr. BACHIR Cherifa

Pr UAT.B.B (Ain Temouchent)

**Présidente
Examinatrice**

Dr. RAMDANI Nassima

M C B UAT.B.B (Ain Temouchent)

Encadrante

Dr.FEKIH Nadia

M C A UAT.B.B (Ain Temouchent)

Année Universitaire 2023/2024



Remerciement

Nous sommes reconnaissants envers Dieu pour avoir bénéficié de l'énergie, de la santé et de la patience nécessaires pour achever ce mémoire.

*Nous souhaitons exprimer nos gratitude les plus profonde et nos remerciements les plus sincères au **Dr. FEKIH Nadia**, dont le soutien précieux, l'expérience, la patience et les conseils tout au long de ce travail nous ont permis de le mener à bien.*

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département des sciences et Technologie à l'université–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib, qui ont contribué à ma formation.

*Nous tenons à remercier les membres du jury **Pr. BACHIR Cherifa**, **Dr. RAMDANI Nasima** qui ont consacré de leur temps précieux pour évaluer ce travail modeste.*

*Nous tenons à remercier monsieur **GHALEM Said** Directeur de laboratoire des substances naturelles et bioactives à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir accordé d'effectuer l'analyse d'infra rouge.*

*Nous tenons également à remercier Monsieur **BENMANSOUR Boumediène** Ingénieur de laboratoire des substances naturelles et bioactives (LASNABIO) à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir effectué l'analyse IR.*

*Nous tenons également à remercier Mme **BOUAYAD Souheila** Ingénieur de laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (**LAEPO**) à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir effectué l'analyse de DRX.*

*Que Mme **KADA Wahiba** et **Bahria**, Ingénieurs de laboratoire de Chimie Département Sciences de matière, trouvent ici nos vives reconnaissances pour leur aide technique.*

Enfin, nous sommes reconnaissant envers les membres de nos familles et nos amis pour leur soutien constant tout au long de cette période.

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie ce modeste travail :

*À ma mère **Zakia**, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien et ses précieux conseils, reçois à travers ce travail, l'expression de mes sentiments et mon éternelle gratitude.*

*À mon père **Boucif**, qui m'a appris à ne pas céder devant les difficultés. Rien dans le monde ne vaut les sacrifices et les efforts fournis jour et nuit pour m'assurer les bonnes conditions.*

*A mes très chers frères **Sofiane et Hamza**, Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

*Je n'oublie surtout pas mon binôme **Nour El Houda**, pour son sérieux, son soutien moral et sa compréhension tout au long de ce travail, Ça n'a pas été toujours facile, mais on a réussi.*

Une spéciale dédicace à tous ceux qui ont été de vrais amis pour moi, qui m'ont soutenu et partagé avec moi tous les moments de ma joie et de ma peine tout au long de ces années, merci. Puisse Allah vous préserver. J'espère conserver à jamais les souvenirs et les liens qui nous unissent.

Fayrouz

Dédicace

A mes grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinis.

*A ma mère **khadidja** qui a toujours été mon port d'attachement et ma boussole, merci pour ton amour inconditionnel, ton dévouement et ton soutien inébranlable. Tu as été la lumière qui a éclairé mon chemin dans les moments sombres et tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais.*

*A mon père **Bachir** qui m'a appris l'importance du travail acharné, de la persévérance et de l'honnêteté, je suis reconnaissante pour tes conseils avisés et ton soutien sans faille. Tu m'a inspiré à viser plus haut et à poursuivre mes rêves. Je suis infiniment reconnaissante pour ton soutien indéfectible, ta confiance en moi et ton amour.*

*A mes sœurs adorées **Soumia, Chaimaa et Oumaima**, sont aussi mes meilleurs amis, merci pour votre soutien constant, votre humour contagieux et votre présence réconfortante. vous êtes ma source de joie et de bonheur Je suis fier de vous avoir dans ma vie.*

*Enfin, à mon binôme **Fayrouz** qui est devenue un ami cher et une collaboratrice talentueuse.*

Tu as été une source d'inspiration et de motivation pour moi tout au long de ce parcours.

Au-delà des noms cités, il existe un cercle précieux de personnes qui ont joué un rôle significatif dans mon parcours. Je vous exprime ma reconnaissance pour votre présence et votre soutien qui ont marqué positivement ma vie.

Nour El Houda

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
<i>Partie théorique</i>	
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
Introduction	04
Généralités sur la Nanotechnologie et les nanosciences	04
NANOMATERIAUX	04
Les différentes familles de nanomatériaux	05
Les matériaux nanostructures	06
A. Les agrégats agglomérats de nano-objets	06
B. Les nano composites.....	06
C. Les matériaux nano poreux.....	06
Les nano-objets	06
A. Les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets	06
B. Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes	06
C. Les nanoparticules	06
Classification des nanoparticules	07
A. Nanoparticules métalliques	07
B. Oxyde métallique.....	07
C. points quantiques	07
Propriétés des nanoparticules.....	08
Domaines d'applications.....	08
A. Domaine médical.....	08
B. Domaine d'environnement	08.
C. Domaine cosmétiques	08
Les méthodes de Synthèse des nanoparticules	10
I.4.4. 1.Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique	10

A. Ablation laser	10
B. Evaporation thermique	10
C. La méthode sputtering	10
2.Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique	10
A. La méthode sol-gel.....	10
B. Dépôt chimique en phase vapeur	11
C. Décomposition thermique	11
I.4.4. 3.Synthèse verte à partir d'extraits des plantes.....	11
Généralité sur les oxydes métalliques	12
Propriétés physiques de ZnO... ..	12
Propriétés structurales	12
Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc.....	13
Propriétés physico-chimiques du zinc	14
I. 5.4.Domainses d'application de l'oxyde de zinc.....	14
les colorants	14
difinition.....	15
Classification des colorants.....	15
les colorants synthétiques	15
I.6.2.1. 1.Les colorants azoïques	15
I.6.2.1. 2. Les colorants anthraquinoniques	16
I.6.2.1. 3. Les colorants Indigoïdes	16
I.6.2.1. 4. Les colorants Polyméthiniques	17
I.6.2.1. 5. Les colorants xanthènes	17
6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	18
Les colorants naturels	18
Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques	18
Utilisations des colorants	20
les polluants.....	20
difinition.....	20

Mode polluant	20
Bleu de Méthylène.....	20
Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène.....	21
I.7.2 3.Considérez le bleu méthylène un polluant potentiel de l'environnement	21
Portulacacée Oleracea L.....	22
Description de la plante	22
Systématique de Portulacaolearacea L.....	23
Composition biochimique.....	24
Chapitre II : Méthodes et Matériels utilisés	
Introduction.....	25
Préparation de la plante	25
Séchage et broyage	25
L'extraction	25
Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Zinc	27
Mode opératoire.....	27
Purification	27
... II.3.4. Courbe de calcination	27
Techniques expérimentales d'analyse	29
Spectroscopie UV-visible.....	29
Le principe de la photocatalyse	29
Absorbance de nanoparticules d'zinc (de nanoparticules 2024)	30
Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	30
Techniques de mesure en spectroscopie infrarouge.....	31
Diffraction des rayons X.....	31
Principes et Applications	31
Application des nanoparticules d'oxyde de zinc	32

Test photocatalytique	32
Définition	32
Le principe de la photocatalyse	33
la lumière du soleil (La photo dégradation)	33
Photo-catalyseurs	34
Type d'irradiation utilisé	34
Préparation de colorant bleu de méthylène	34
Facteurs influençant la photo catalyse	35
Effet de masse de catalyseur	35
Différent de concentrations	36
Différent de pH	36

Partie pratique

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Introduction	37
Préparation du l'extrait.....	37
III 3.Préparation des nanoparticules.....	38
Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc	38
Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	38
Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	39
Dégradation de bleu méthylène	40
La photodégradation de bleu méthylène	40
Courbes d'étalonnages	41
Spectre d'absorption UV-Visible de BM.....	42

Dégradation de bleu méthylène par différent masse	42
Etude cinétique de la photodégradation en fonction de masse de ZnO	44
Dégradation de bleu méthylène par différent concentration.....	45
Cinétique de dégradation	46
Dégradation de bleu méthylène par différent pH.....	47
Activité antibactérienne	48
Principe	48
Protocole expérimental.....	48
Résultats	50
Conclusion générale	51

Liste des abréviations

Zn: zinc

NPs: nanoparticule

CO : monoxyde de carbone

DRX : diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie Infrarouge

MEB : Microscope électronique à balayage

UV-VIS : ultra-violet visible

H : hydrogène

Dv : diamètre de volume

Dm : diamètre de masse

nm: Nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

λ : Longueur d'onde

m: Mètre

Ab:s Absorbance

NH₄OH : Hydroxide d'ammoniac

NPs : Nanoparticules

PH : Potentiel d'Hydrogène

(°) : Degré

% : Pourcentage

ZnO NPs : Nanoparticules d'oxyde de Zin

INTRODUCTION GENERALE

La nanotechnologie est un nom général désignant une vaste gamme de technologies et des matériaux servant à la production, à la manipulation ou à l'utilisation des particules qui ont une chose en commun. La nanotechnologie (ou nanoscience) englobe les matériaux infiniment petits dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nanomètres (nm) [1].

Les applications des nanotechnologies sont plus importantes dans la vie de chaque individu. Leurs caractéristiques et avantages de nombreuses applications dans divers domaines ont été abordés, où ils avaient une empreinte proéminente dans l'élimination des polluants de l'environnement. Les nanoparticules ont un rôle majeur dans l'élimination des polluants industriels en termes d'adsorption des polluants à la surface des matériaux adsorbants, et qu'elles ont un rôle important dans l'efficacité de la technologie d'adsorption [2].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la Biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc à l'aide d'extrait aqueux d'une plante avec leurs caractérisations structurale et morphologique à savoir DRX, FT-IR. Les nanoparticules d'oxyde de zinc élaboré ont été utilisées pour l'élimination des polluants organiques.

Pour cela notre travail est divisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** consiste à faire une synthèse bibliographique où nous avons présenté une étude sur les nanoparticules, leurs propriétés et leurs bio synthèse ainsi leurs divers applications, nous avons également donné une présentation sur les colorants et leurs Technologies de traitement.
Ce chapitre correspond aussi à une étude botanique sur *portulaca oleracea*.
- **Le deuxième chapitre** a été consacré à la présentation des différents réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques.
- **Le troisième chapitre** portera sur l'exploitation des résultats et la discussion.
- Enfin, une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenu et les perspectives proposées pour pouvoir compléter cette étude.

Introduction Générale

La contribution des laboratoires suivants a énormément aidé à la réalisation de ce modeste travail:

- Laboratoire de Chimie Appliquée, Département Sciences de la matière, Faculté des Sciences, Université Belhadj Bouchaïb, Ain Temouchent.
- Laboratoire des Substances Naturelles & Bioactives (**LASNABIO**), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen.
- Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (**LAEPO**), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen.

CHAPITRE I :
Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

Les nanotechnologies est un sujet scientifique que l'on entend de plus en plus, que ce soit dans les revues scientifiques ou tout simplement dans les journaux télévisés. Et se développe à plusieurs niveaux : matériaux, dispositifs et systèmes. Le niveau des nanomatériaux est actuellement le plus avancé, tant dans les connaissances scientifiques que dans les applications commerciales. Les nanoparticules sont inférieures à quelques centaines de 100 nm. Cette réduction de taille entraîne des modifications importantes de leurs propriétés physiques par rapport à celles observées dans les matériaux en vrac. Ils peuvent être métalliques, minéraux, à base de polymères ou une combinaison de matériaux. La plupart de ces changements sont liés à l'apparition d'effets quantiques lorsque la taille diminue et sont à l'origine de phénomènes tels que le super paramagnétisme, le blocage de Coulomb, la résonance plasmonique de surface, etc. L'augmentation du rapport surface / volume est également une conséquence de la réduction de la taille. Il conduit à l'apparition d'effets de surface liés au nombre élevé d'atomes de surface, ainsi qu'à une zone spécifique élevée, qui sont d'importants du point vue pratique.

Généralités sur la Nanotechnologie et les nanosciences :

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

Les Nanosciences, sont les sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule. Alors que, leur assemblage, caractérisation et manipulation, fait l'objet des Nanotechnologies [3].

Nanomatériaux :

Le préfixe nano vient du grecque « nanos » qui signifie « très petit », considéré comme une sous unité de mètre dès 1956 et correspond à un milliardième de mètre (1 nm = m).

Les nanomatériaux se définissent par le fait qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, ils possèdent des propriétés particulières, grâce à une fraction très élevée d'atomes libres situés aux limites de leurs grains, et aussi à leur taille et structure nanométriques, qui sont inférieures à 100nm. C'est seul par l'utilisation du microscope atomique, la microscopie à transmission électronique ou par la diffraction de rayons X que la taille des grains dans la gamme de nanomatériaux peut être visualisée [4.5].

Les différentes familles de nanomatériaux :

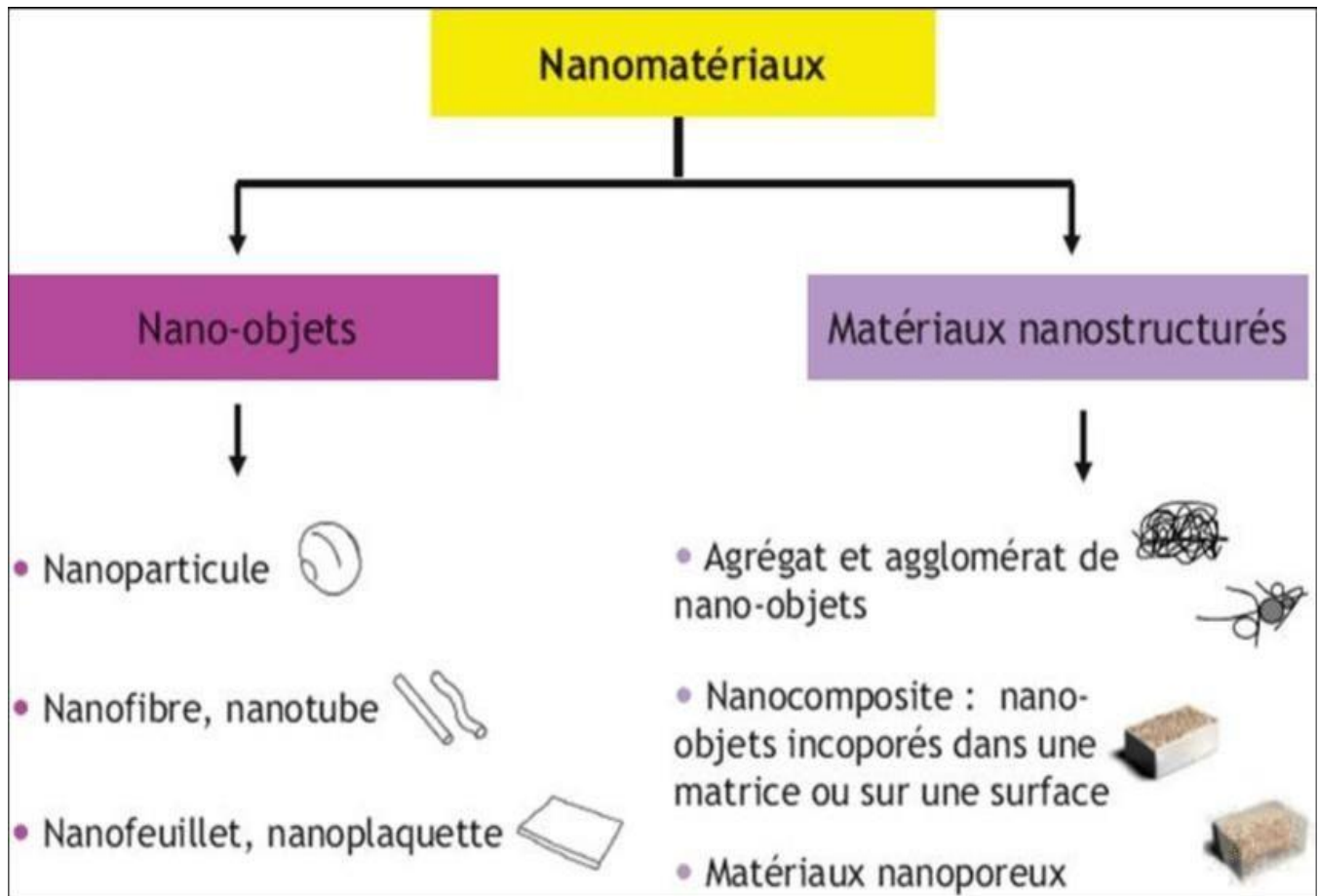


Figure I.1 : La classification des nanomatériaux selon ISO [6].

D'après la plus récente définition, un nanomatériau est un composé dont au moins une propriété physique est à l'échelle nanométrique. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

Les matériaux nanostructures :

Les matériaux nanostructures ce sont des matériaux qui possèdent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Il est possible de distinguer plusieurs familles des nanostructures parmi lesquelles :

A. Les agrégats 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.

B. Les nano composites :

Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leurs 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 modifier certaines propriétés mécaniques, magnétique, thermiques, etc.

C. Les matériaux nano poreux :

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

Les nano-objets :

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

A. Les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets :

Qui désignent les nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième significativement supérieure : nanotubes de carbone, nano fibres de polyester, nanotubes de bore etc. ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètre et une longueur comprise entre 500 nm de 10000 nm.

B. 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 séléniure de cadmium, etc...).

C. Les nanoparticules :

Les nanoparticules, également appelées particules ultrafines (PUF), sont des molécules dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$). Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. On distingue les nanoparticules « élaborées », fabriquées artificiellement, et les « émissions secondaires », sous-produits d'une réaction, comme les particules présentes dans la fumée de cigarette ou les émissions de diesel [7].

Classification des nanoparticules :

Les nanoparticules peuvent être classées selon leur composition :

A. Nanoparticules métalliques :

Ces nanoparticules sont constituées d'un groupe d'atomes métalliques qui ont un état d'oxydation de zéro. Le vif intérêt pour les nanoparticules métalliques découle de leurs propriétés chimiques et électroniques uniques résultant du rapport petit volume sur grande surface, et de leur séparation en niveaux d'énergie électronique qui fournissent une structure de bande spécifique, permettant l'excitation plasmonique et l'existence d'un confinement quantique.

B. Oxyde métallique :

Ce type de nanoparticules peut être encapsulé dans des nano cristaux semi-conducteurs en raison de leurs propriétés, mais ils ont des propriétés mécaniques spécifiques. En plus de ces propriétés mécaniques, les nanoparticules d'oxydes métalliques possèdent de nombreuses autres propriétés fonctionnelles. Ces sont très importantes dans la fabrication de circuits micro électroniques, de capteurs et de piles à combustible, la biomédecine et la catalyse dans des nombreux domaines.

C. points quantiques :

Les NPs sont généralement composées de deux ou même plusieurs éléments et au moins l'un d'entre eux est un élément métallique assurant l'écart entre la bande de conduction et de valence similaire à un matériau semi-conducteur, certains exemples sont , et . En raison de leurs structures spéciales, les points quantiques ont d'excellentes propriétés, ce qui les rend prometteurs dans de nombreuses applications telles que la conversation d'énergie photo-catalytique ou les biocapteurs multiplexés.

Propriétés des nanoparticules :

Les nanoparticules présentent des propriétés différentes par rapport aux matériaux massifs, ce qui montre la possibilité de produire de nouveaux types de matériaux et de dispositifs pour des applications potentielles. Ces caractéristiques particulières viennent de leur petite taille. Comme discuté précédemment, diverses propriétés physicochimiques telles qu'une grande surface spécifique, une résistance mécanique, une activité optique et une réactivité chimique, les effets quantiques et la mobilité à l'état libre font des candidats uniques et appropriés pour divers domaines [8.9].

Domaines d'applications :

Les nanoparticules pourront être largement utilisées à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs **Figure I.2** et faire partie de notre quotidien. Certains sont d'ores et déjà en phase de production industrielle.

A. Domaine médical :

Les nanoparticules représentent une alternative intéressante aux agents actuellement utilisés (fluorures organiques ou isotopes radioactifs) : elles pourraient en effet améliorer la résolution et la spécificité des images obtenues, tout en étant mieux tolérées par l'organisme, ainsi que médicaments, vaccins dispositifs médicaux et dans le diagnostic [10].

B. Domaine d'environnement :

Les nanoparticules peuvent servir, non seulement pour contrôler et prévenir la pollution, mais aussi pour éliminer les polluants lorsqu'ils sont déjà passés dans l'environnement, ainsi que le traitement des effluents notamment par photocatalyse et purification des gaz et la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer.

C. Domaine cosmétiques :

Les produits solaires sont particulièrement impactés, ces substances servant d'écran solaire minéral et permettant de faciliter l'étalement et le confort d'utilisation des produits, ainsi que le maquillage.

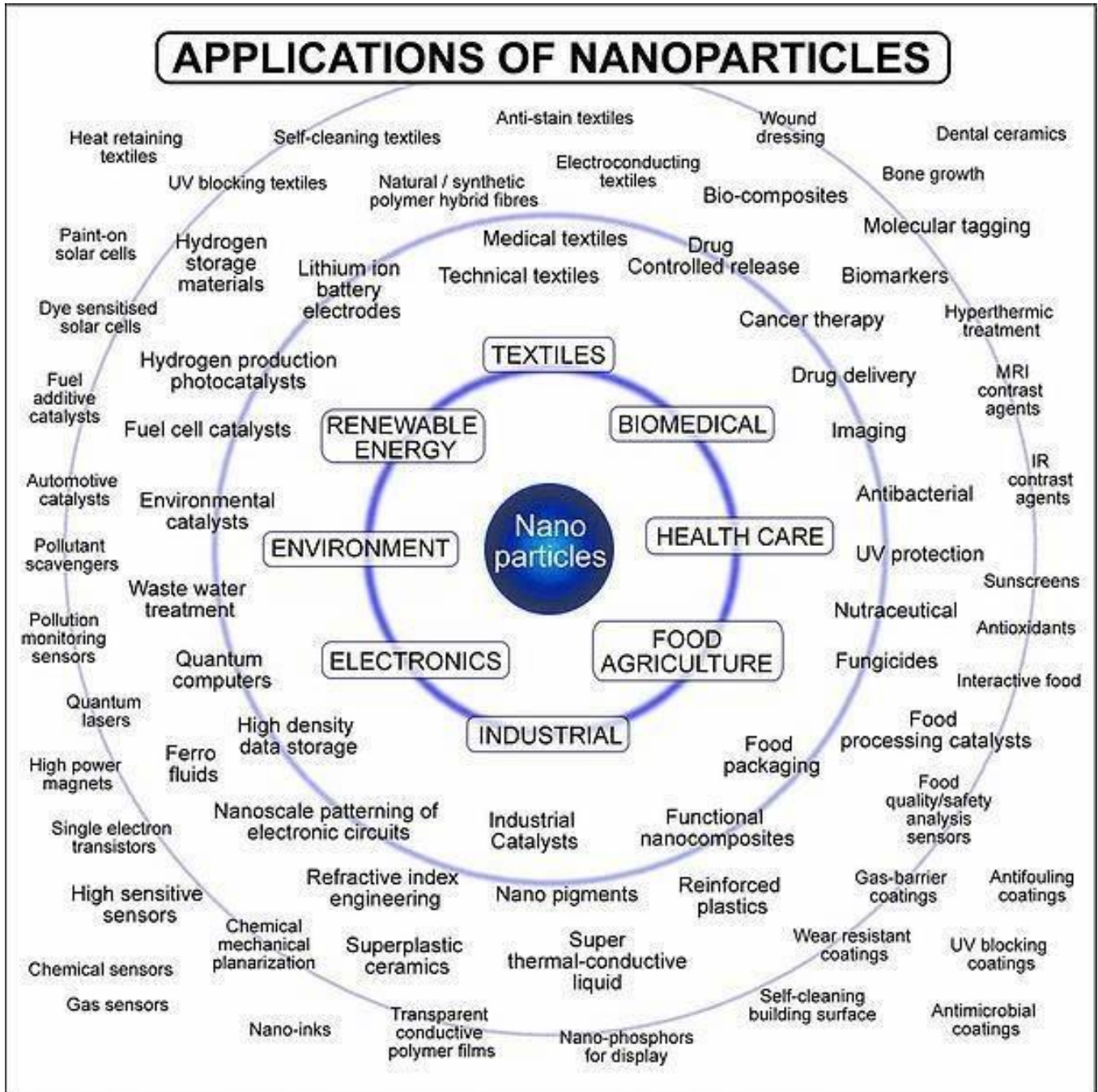


Figure I.2 : Applications de nanoparticules [11].

Les méthodes de Synthèse des nanoparticules :

1.Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique :

Cette méthode comprend des plusieurs techniques, parmi lesquelles : ablation laser« sputtering, » et évaporation thermique :

A. Ablation laser :

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur un substrat. La croissance des nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans une phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie. La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser [12].

B. . Evaporation thermique :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule, un matériau qui vaporisé, va se déposer sur les substrats c.à.d à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nano métriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation) [13].

C. .La méthode sputtering :

La pulvérisation ou "sputtering" est le dépôt des nanoparticules sur une surface en éjectant des particules de celle-ci par collision avec des ions. La pulvérisation est habituellement le dépôt d'une mince couche de nanoparticules suivie d'un recuit. L'épaisseur de la couche, la température et la durée du recuit, le type de substrat, déterminent la forme et la taille des nanoparticules [14].

2.Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique :

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont: La méthode sol-gel, décomposition thermique et les réactions en phase vapeur CVD.

A. .La méthode sol-gel :

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxy de correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde

métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultra fine correspondant à l'oxyde métallique souhaité.

B. Dépôt chimique en phase vapeur :

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le dépôt s'effectue dans une chambre de réaction à température ambiante en combinant des molécules de gaz. Une réaction chimique produit lorsqu'un substrat chauffé entre en contact avec le gaz combiné. Cette réaction produit un film mince de produit sur la surface du substrat qui est récupérée et utilisée. La température du substrat est le facteur d'influence de la CVD.

C. .Décomposition thermique :

La décomposition thermique est une décomposition chimique endothermique produite par la chaleur qui rompt les liaisons chimiques du composé.

La température spécifique à laquelle un élément se décompose chimiquement est la température de décomposition. Les nanoparticules sont produites par décomposition du métal à des températures spécifiques lors d'une réaction chimique produisant des produits secondaires.

De façon générale, les méthodes physiques et chimiques souffrent de nombreuses limitations, telles que l'asymétrie de la taille des particules et les coûts de leur production élevés, ainsi que de l'utilisation de produits chimiques. Ainsi, nous avons besoin d'une méthode de synthèse de nanoparticules respectueuse de l'environnement et rentable.

I.4.4. 3.Synthèse verte à partir d'extraits des plantes :

Ces dernières années, la synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable. D'ailleurs ses protocoles sont peu coûteux, préserve de l'environnement que les méthodes standards de la synthèse. Un de ces protocoles est la synthèse de nanoparticules métalliques par l'organisme vivant. Parmi ces organismes les plantes semblent être les meilleurs candidats et conviennent à la biosynthèse des nanoparticules à grande échelle

Généralité sur les oxydes métalliques :

Un métal est un corps simple caractérisé par sa brillance spéciale (dite métallique), sa ductilité, sa malléabilité, et sa bonne conductibilité de la chaleur et de l'électricité. L'oxygène réagit avec la plupart des métaux, s'oxyde et devient un oxyde métallique.



Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes D'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : $BaTiO_3$ [15].

Propriétés physiques de ZnO :

Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc (ZnO), connu sous le nom Zincite à l'état naturel, peut exister soit sous forme de poudre soit sous forme de cristal massif communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc », il est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides.

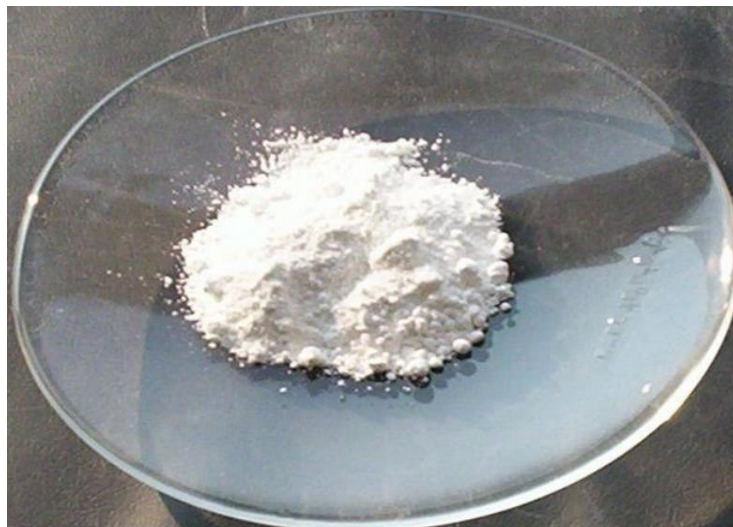


Figure I.3 : Poudre d'oxyde de zinc.

Selon les conditions d'élaboration, le ZnO peut exister sous trois différentes structures :

- La structure hexagonale : schématisée sur la Figure (c) qui est stable dans les conditions normales.
- La structure cubique : représentée sur la Figure (b), cette structure est instable et qui apparaît sous des pressions élevées.

- La structure Rock-Salt : schématisée sur la Figure (a), qui apparaît sous des pressions très élevées.

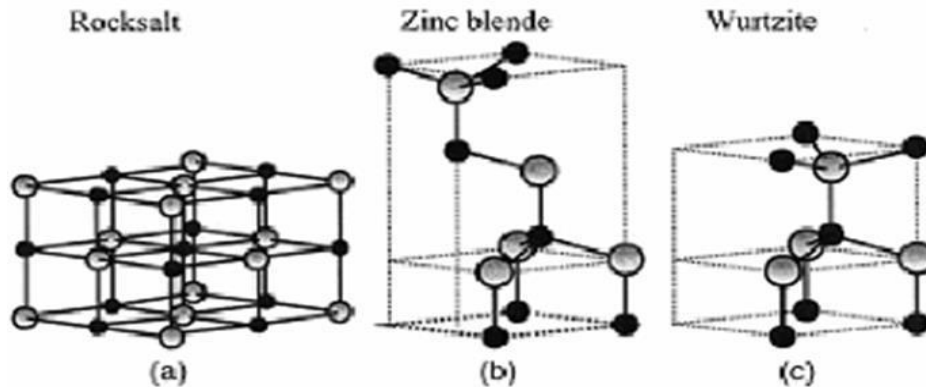


Figure I.4 : Différentes structures cristallographiques de ZnO [16].

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- La masse molaire : $M=81.37\text{g}$.
- Une température de fusion très élevée : 1975°C .
- Mode de réseau hexagonale.
- Paramètre de maille $a=3.249\text{Å}$, $c=5.205\text{Å}$.
- La densité : $d=5.06\text{g/cm}^3$.
- La force de la liaison chimique O-Zn est de 66 kcal/mol .
- Une résistivité électrique à 1073°K $\rho = 67\ \Omega\cdot\text{m}$ et à 1623°K $\rho = 1.2\cdot 10^{-2}\ \Omega\cdot\text{m}$.
- Il se volatilise entre 1370°C et 1400°C et se dissocie à 1950°C .
- La pression de la vapeur de ZnO à 1300°C est de 200N/m^2 à 1400°C est de 400N/m^2 et à 1500°C est de 1387 N/m^2 .
- L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau.
- Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et forme ZnCl_2 .

- Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

Propriétés physico-chimiques du zinc :

Le Zinc est une poudre grise dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Numéro atomique : $Z=30$.
- Masse atomique : $M=65.38g$.
- Mode du réseau : Hexagonale.
- Paramètre de maille : $a=266.5pm$; $c= 494.7pm$.
- Température de fusion : $T_f =419.58^\circ C$.
- Température d'ébullition : $T_{ebu} =907^\circ C$.
- Densité : $d=7.14g/cm^3$.
- Rayon ionique Zn^{2+} : 0.74Å .

I. 5.4. Domaines d'application de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc est un composé blanc pratiquement inerte utilisé très largement comme agent de charge ou de remplissage et comme pigment blanc. Il est également utilisé dans de nombreux produits cosmétiques, médicaux et d'hygiène corporelle en raison de ses propriétés antibactériennes et déodorantes. On le trouve, par exemple, très souvent dans le talc pour bébé et les shampoings antipelliculaires.

Sa forte absorption des rayons ultraviolets (UV) a conduit à son utilisation dans des écrans solaires pour adultes et pour enfants [17].

les colorants :

Définition :

Un colorant **Figure 1.5** est une substance capable de teindre les fibres végétales et animales. Les premiers colorants ont été utilisés les premiers temps, en utilisant divers matériaux provenant de différents plantes, d'animaux et de minéraux. Ce sont des composés colorés solubles dans le milieu où ils sont utilisés.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [18].



Figure I.5 : Variétés des colorants.

Classification des colorants :

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc [19].

les colorants synthétiques :

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés.

I.6.2.1. 1. Les colorants azoïques :

Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques, trisazoïques, etc. Représentent 50% de la production mondiale de matières colorantes [20].

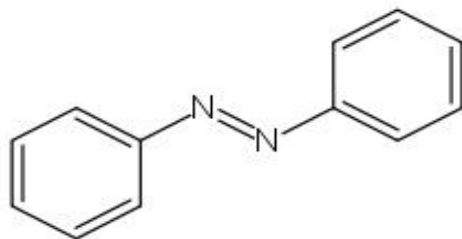


Figure I.6 : Structure de colorant azoïque.

I.6.2.1. 2. Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont des hydroxyanthraquinones (alizarine et ses dérivés : orangé, bleu, rouge d'alizarine ; purpurine et ses dérivés), des aminoanthraquinones (vert d'alizarine, cyanine, alizarine astrol), des hydroxy aminoanthraquinones, ou des dérivés de ces corps [21].

Deux noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones.

23 % de la production des colorants.

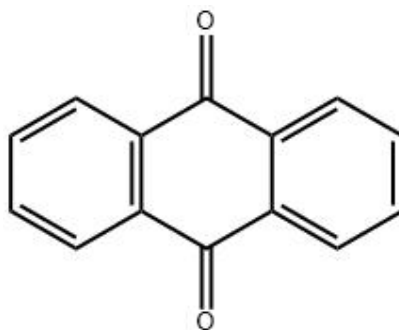


Figure I.7 : Structure de colorant anthraquinoniques.

I.6.2.1. 3. Les colorants Indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques.

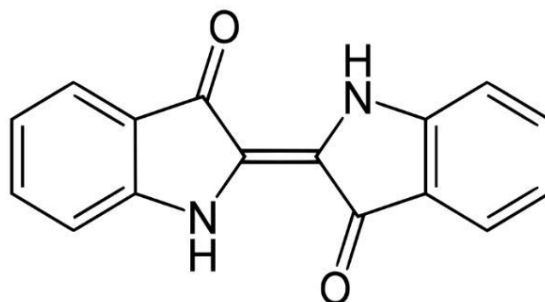


Figure I.8 : Structure de colorant Indigoïdes.

I.6.2.1. 4. Les colorants Polyméthiniques :

Les polyméthines **Figure I.9** sont des composés formés d'une série de groupements méthine =CH- reliés en une chaîne de doubles liaisons conjuguées. Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques.

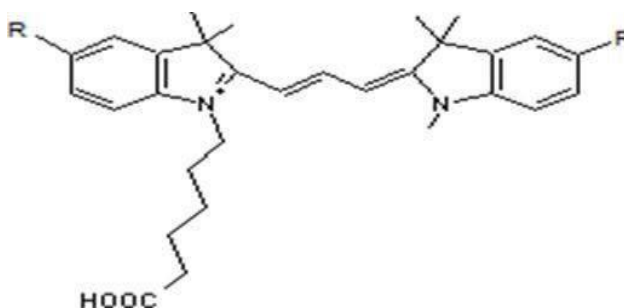


Figure I.9 : Structure de colorant Polyméthiniques.

I.6.2.1. 5. Les colorants xanthènes :

Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée.

Les colorants xanthènes **Figure I.10**, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

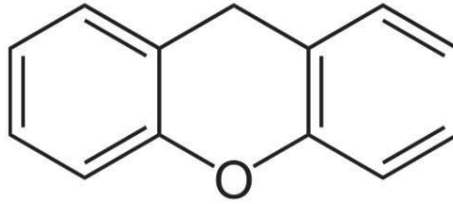


Figure I.10 : Structure de colorant xanthène.

6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Sont caractérisés par la présence d'un nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement donneur (hydroxyle ou aminé) **Figure I.11**. Ces colorants sont encore utilisés du fait de leur prix modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire.

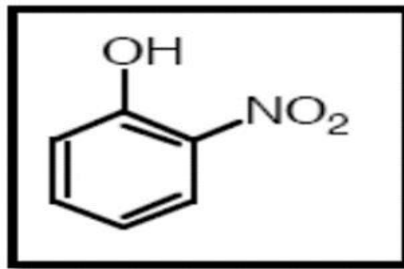


Figure I.11 : Structure de colorant nitrés et nitrosés.

Les colorants naturels :

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [22].

- Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse
- Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran.

Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques :

Des procédés physiques, chimiques et biologiques ont été étudiés.

Tableau I.1 : Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques [23].

Technologies	Avantages	Inconvénients
Coagulation/floculation	<ul style="list-style-type: none"> • Équipement simple • Décoloration relativement rapide • Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite des produits chimiques • Fonctionnement onéreux • Agents non réutilisables • Formation de boue
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation simple et rapide • Pas de produits chimiques • Faible besoin énergétique • Réduction significative de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement élevé • Traitement spécifique à certains types d'effluents • Retraitement du concentré nécessaire avant décharge • Encrassement rapide des membranes
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction efficace de la couleur • Simple 	<ul style="list-style-type: none"> Investissement élevé • Lent • Régénération coûteuse • Nécessite plusieurs types d'adsorbants
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> Traitement de gros volumes • Opération simple • Réduction efficace de la couleur • Destruction effective des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> Investissements et fonctionnement très coûteux • Efficacité limitée pour certains colorants • Produits d'oxydation inconnus • Production de boue
Traitement biologiques	<ul style="list-style-type: none"> Approprié pour les colorants insolubles • Réduction de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> Spécifique à certains colorants • Beaucoup de produits toxiques non dégradés • Fortes consommations énergétiques • Produits de dégradation inconnus • Formation de boue

Utilisations des colorants :

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

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc ...).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

Les polluants :

I.7.1.Définition :

Le terme polluant désigne des agents qui sont à l'origine d'une altération des qualités du milieu, même s'ils y sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité. Pour les polluants qui ont un effet nocif sur les organismes vivants, on réserve le terme de contaminants. Des conventions internationales réglementent le rejet des polluants selon leur toxicité. Un polluant est dit altérage. On peut désigner sous le terme de polluant toute substance artificielle produite par l'homme et dispersée dans l'environnement, mais aussi toute modification d'origine anthropogène affectant le taux ou (et) les critères de répartition dans la biosphère d'une substance naturelle propre à tel ou tel milieu [24].

Mode polluant :

Bleu de Méthylène :

Le bleu de méthylène **Figure I.12**, connu aussi sous l'appellation chlorure de méthyl thioninium, est un dérivé de la phénothiazine, composé chimique à l'origine de divers médicaments et colorants.

Le bleu de méthylène est lui-même utilisé comme médicament et comme colorant (notamment en biochimie et en bactériologie), son action réside essentiellement sur ses propriétés d'oxydoréduction. C'est un solide se présentant sous forme de cristaux inodores solubles dans l'eau et, bien qu'un peu moins, dans l'éthanol. A l'état pur, il est sous forme de poudre vert foncé ou brune. En solution, il peut être commercialisé sous sa forme oxydée (de couleur bleue) ou sous sa forme réduite (incolore) [25].

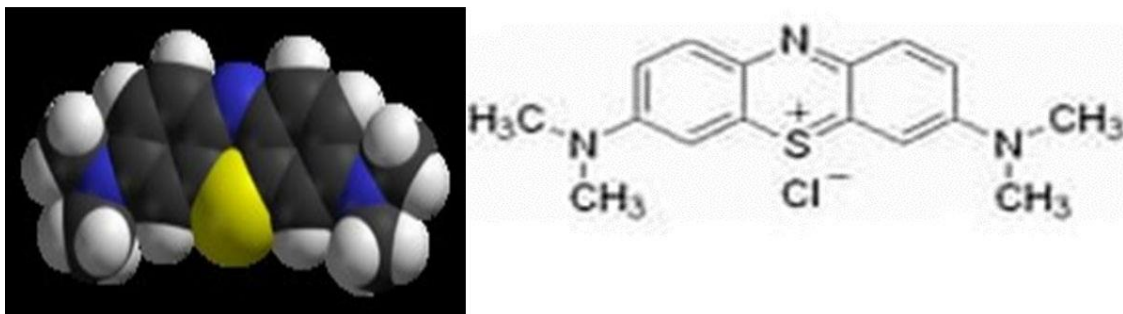


Figure I.12 : Structure moléculaire de Bleu de Méthylène.

Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène :

Tableau I.2 : Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène.

Nom commercial	Méthylène bleu
Famille	Colorant basique
Masse Molaire (g/mol)	319.85
λ_{max} (nm)	664
T° fusion	Décomposition a 180°C
Analyse	Spectrophotométrie UV-Vis

I.7.2 3.Considéré le bleu méthylène un polluant potentiel de l'environnement donc :

Il est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce colorant est aussi considéré un polluant potentiel de l'environnement car on trouve dans la nature à cause des rejets fluides des industries du textile et a un impact direct sur les organismes vivants et l'environnement. Ce travail consiste à dégrader le bleu de méthylène par un procédé d'oxydation avancée (POA) suivant : La photocatalyse hétérogène TiO_2 /UV 254 nm et TiO_2 / UV solaire sous l'influence de la concentration de TiO_2 . La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible. Le meilleur résultat est obtenu par la lumière naturelle du soleil (UV solaire) [26].

Portulacacée Oleracea L :

Les plantes médicinales et la phytothérapie sont étroitement liées à l'histoire de l'humanité, elles jouent un rôle important dans la recherche et le développement de nouveaux médicaments, et représentent une branche alternative dans la prévention et le traitement de certaines pathologies.

Le pourpier *Portulaca Oleracea* L. (PO) **Figure I.13** est une plante succulente largement répandue et utilisée à travers le monde pour ses propriétés médicinales et gustatives. Plusieurs travaux menés chez les animaux et l'homme lui attribuent des effets préventifs et curatifs sur plusieurs facteurs de risque cardiovasculaire. Une synthèse bibliographique a été menée sur différents moteurs de recherche scientifique, afin de souligner les travaux de recherche marquant l'effet de PO sur le diabète, l'hyperlipidémie, le stress oxydant et l'inflammation. La présente revue suggère que PO peut avoir des effets bénéfiques significatifs, chez le modèle animal ainsi que chez l'homme en améliorant les paramètres glycémiques, lipidiques, antioxydants et anti-inflammatoires [27].



Figure I.13 : *Portulaca Oleracea* L [28].

Description botanique de la plante :

Portulaca oleracea L. est une plante herbacée annuelle. Elle se développe en touffe et peut atteindre 30 cm de hauteur. La tige est cylindrique, épaisse, plane, succulente et totalement glabre succulente et totalement glabre, souvent rougeâtre mesurant de 0,2 à 0,5m de longueur. Les feuilles sont opposées et parfois alternes, à pétiole mesurant entre 1 et 3mm de long. Le limbe

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

obovale à spatulé, épais et succulent de 0,5 à 2 cm .La nervure principale est marquée par une dépression longitudinale sur la face supérieure du limbe.

La racine est pivotante, épaisse, mesurant entre 2 à 11 cm .De nouvelles racines peuvent se développer à partir des rameaux.

Elles sont sessiles, de couleur jaune mesurant entre 5 à 10mm de large et 4 à 6mm de long. Le calice est composé de 2 sépales larges avec une base soudée à l’ovaire et une partie supérieure libre mesurant de 3 à 4mm. La corolle comprend 5 pétales libres, bilobés ou trilobés au sommet d’une largeur de 3 à 6mm. L’androcée porte de 6 à 15 étamines, insérées a fond du tube, à filet jaunâtre.

Le gynécée est à Original ovaire semi-infère surmonté d’un style jaune de 4 à 6 stigmates linéaires ciliés.

Le fruit est une capsule déhiscente, de forme globuleuse mesurant de 4 à 8mm et contient de nombreuses graines. Ces dernières sont noires, orbiculaires et réniformes d’un diamètre de 0,5 à 1 mm. [29].

Systématique de *Portulaca Olearacea* L :

Il existe plusieurs classifications de cette espèce la plus récente est proposée par Cronquist, (1981) est la suivante :

Tableau I.3 : Données scientifiques de PO [30].

Règne	Plante
Sousrègne	Viridaeplante
Division	Magnolipsida
Classe	Caryophyllida
Sous classe	Caryophyllidae
Ordre	Caryophyllales
Famille	Portulacaceae
Genre	Portulaca
Espèce	Oleracea

Composition biochimique :

L'analyse photochimique de *Portulaca oleracea* révèle la présence d'une quantité importante de polyphénols à savoir : les flavonoïdes, les coumarines, les glycosides mono terpènes et les alcaloïdes. Ces composés phénoliques sont responsables de l'activité anti-radicalaire. La dite espèce contient des éléments minéraux (Ca, Mg, K, Fe, Zn, Na et Cl) à des concentrations variables selon le stade de maturation. La plante contient aussi de l'acide gras Omega-3. Notamment, ses feuilles contiennent l'acide alpha-linoléique, alphanatocophérol et l'acide ascorbique avec une quantité très importante que les feuilles des épinards [31].

Chapitre II :
Méthodes et Matériels utilisées

CHAPITRE II : METHODES ET MATERIELS UTILISEES

Introduction :

Ce chapitre décrit et définit les différents protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser notre travail. Au cours de ce chapitre nous avons détaillé, la méthode de synthèse de ZnO, les techniques utilisées pour la caractérisation : la diffraction de rayons X (DRX), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) et le microscope électronique à balayage (MEB).

Préparation de la plante :

II.2.1.Séchage et broyage :

La plante a été récoltée pendant la période de floraison durant le mois de juillet 2019 à la commune de Nedroma de la région de Tlemcen (Algérie). Après le lavage, la plante est mise à sécher dans un endroit sec et aéré. Les matières végétales doivent être étalées en fines couches sur des claies et mélangées ou retournées fréquemment presque 20 jours en moyenne. La plante sèche est ensuite finement broyée et conservée dans une bouteille de verre.

L'extraction :

L'extraction veut dire la séparation des parties actives de tissus végétaux ou animaux des composants inactifs ou inertes à l'aide de solvants sélectifs. Dans notre étude, l'extraction des principes actifs de *Portulaca oleracea L.* est effectuée par l'utilisation de l'eau.

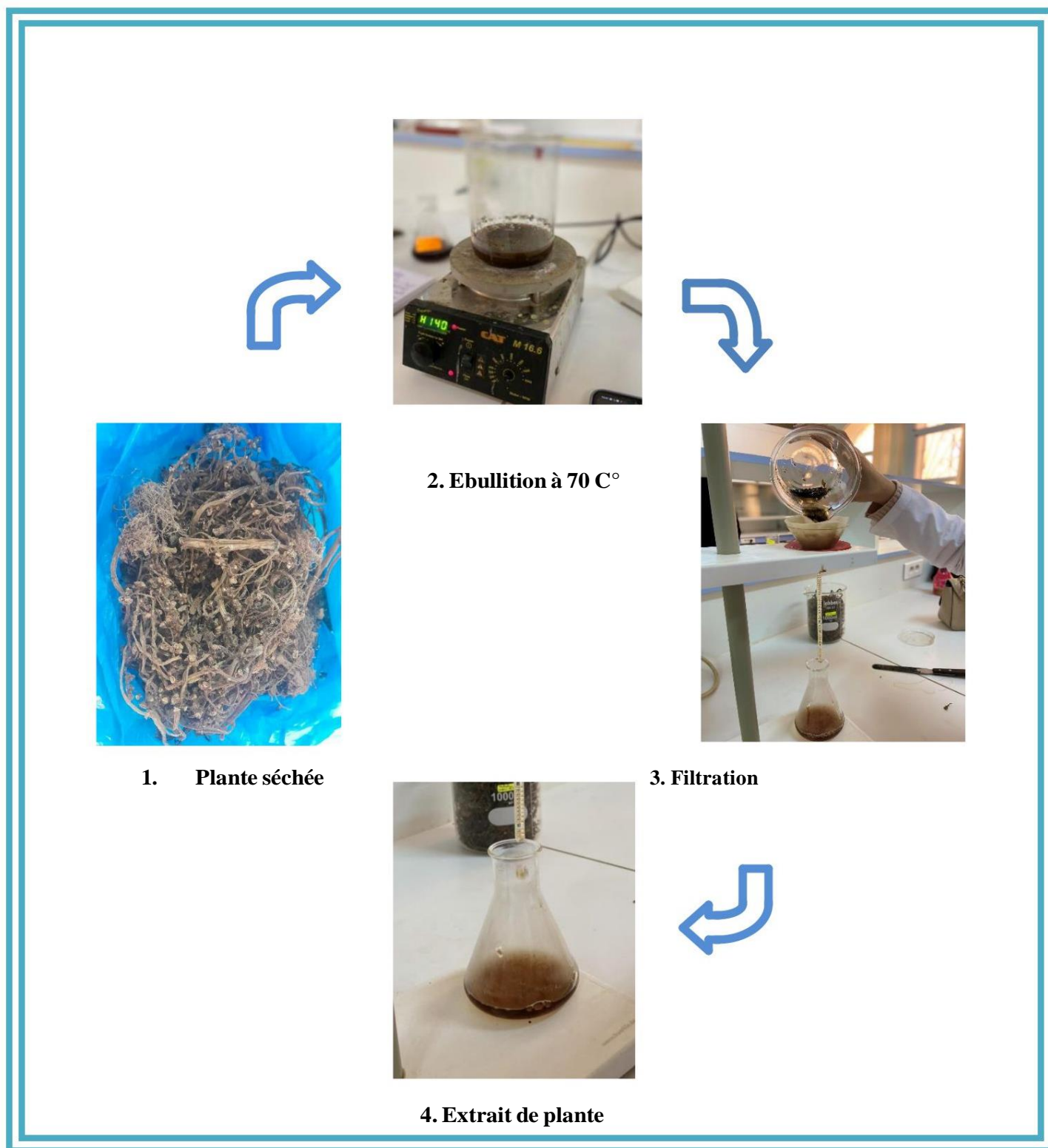


Figure II.1 : Etapes d'extraction de la plante.

Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Zinc :

Mode opératoire :

Pour la préparation des nanoparticules de ZnO, nous dissolvons 0,5g de l'acétate de zinc dihydrate [$ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$] dans 50 ml d'eau distillée, puis on ajoute 6 ml d'extrait végétal goutte à goutte et quelques gouttes de solution de NaOH mélangée (4 g de NaOH dans 100 ml d'eau distillée) jusqu'à l'apparition des sédiments. La réaction a été menée sur une plaque chauffante magnétique sous agitation continue pendant 1h à 60°C.

Purification :

Le produit réalisé a été recueilli par centrifugation à 4500 tr / min pendant 10 minutes et on le lave avec l'eau distillée puis on le retourne dans la centrifugeuse une autre fois ; puis nous avons séché le produit dans l'étuve à 80°C pendant une nuit. A la fin on obtient les NPs de ZnO pur après traitement thermique (calcination) à 400°C pendant 2h.

Courbe de calcination :

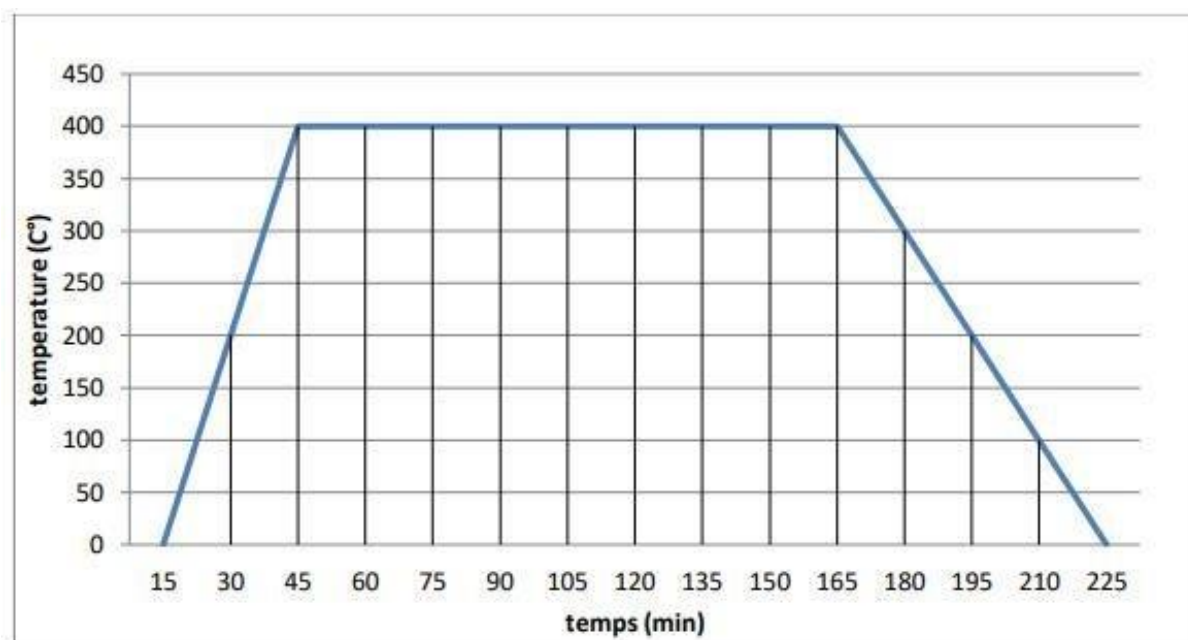


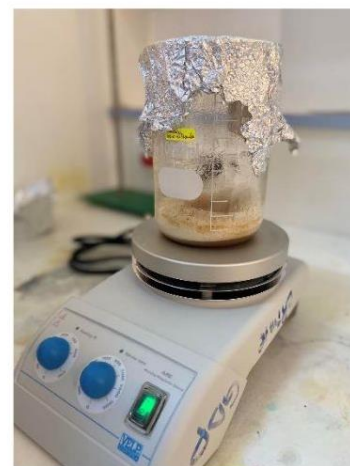
Figure II.2 : Courbe de traitement thermique d'échantillon



Extrait végétal +
+NaOH



Après NaOH



NaOH



Solution aqueuse ZnO



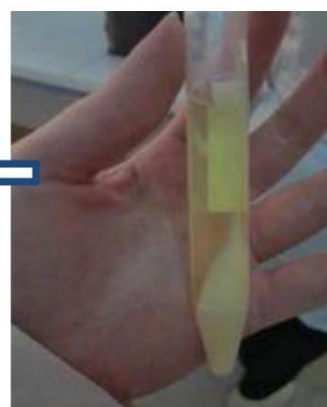
Calcination

2H/400C°



séchage

24H/80C°



centrifugation

(4500tr/10min)

Figure II.3 : les étapes de préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc

Techniques expérimental d'analyse:

La partie la plus importante de la recherche sur les NPs est la caractérisation qui est généralement basée sur la taille, la morphologie, la cristallinité, la charge et la composition des NPs. Les techniques les plus utilisées pour la caractérisation des NPs comprennent généralement la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Vis), Microscopie électronique à balayage (MEB), la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR).

Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de [32] .

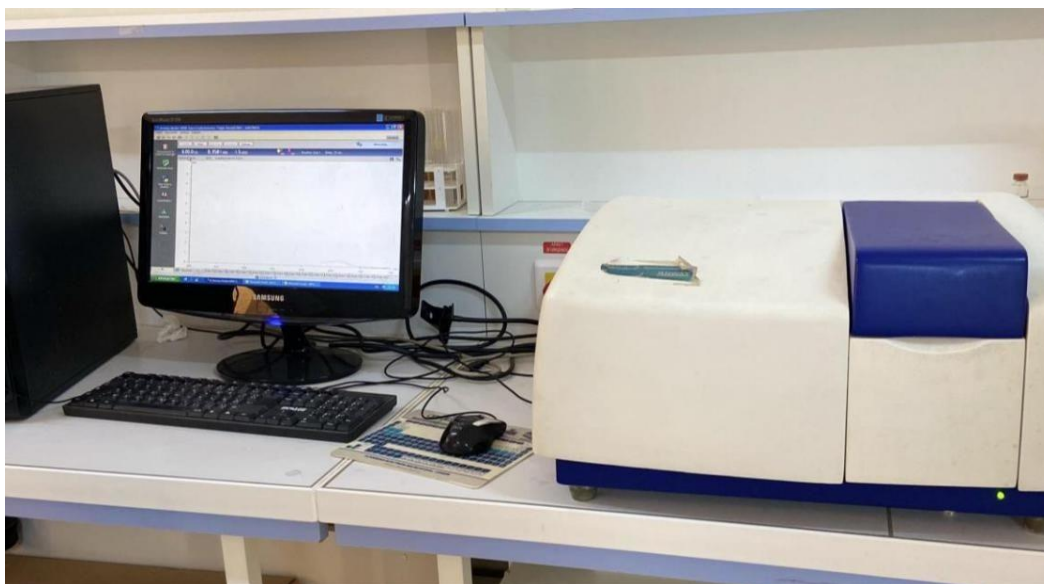


Figure II.4: Appareil d'UV-Visible de l'université d'Ain temouchent.

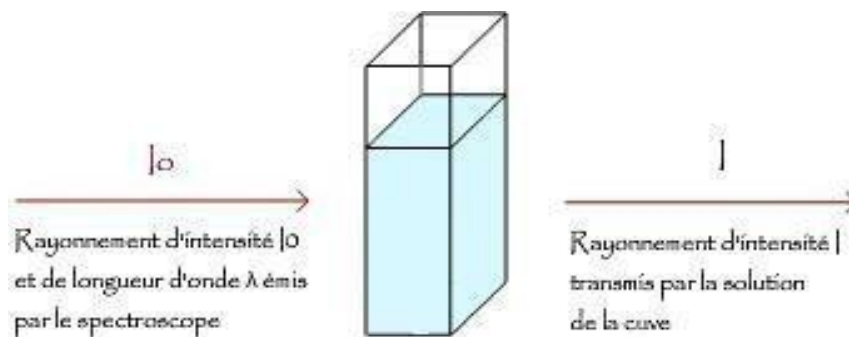
Principe d'une spectroscopie

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude du rayonnement après

passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature [33].

Absorbance de nanoparticules d'zinc (de nanoparticules 2024)

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).



A partir de ces intensités on définit l'absorbance A : $A = \log \frac{I_0}{I}$ L'absorbance est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé. **La loi de Beer Lambert** L'absorbance A mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur L de cuve de spectroscopie,
- La concentration C de la substance dissoute,
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement [34].

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthodologie d'analyse largement utilisée dans les laboratoires de recherche publique et industrielle, dont le but est de comprendre la structure de molécules individuelles et la composition des mélanges moléculaires. La spectroscopie FTIR utilise l'énergie des infrarouges moyens modulés pour analyser les échantillons. La lumière

infrarouge est absorbée à des fréquences spécifiques directement liées aux énergies vibratoires de liaison d'atome à atome au sein de la molécule. Lorsque l'énergie vibratoire de liaison et l'énergie de la lumière infrarouge moyenne sont équivalentes, la liaison peut absorber cette énergie. Différentes liaisons vibrent à différentes énergies dans une molécule et elles absorbent donc différentes longueurs d'onde du rayonnement IR. La position (fréquence) et l'intensité de ces bandes d'absorption individuelles contribuent au spectre global, en créant une empreinte caractéristique de la molécule [35].

Techniques de mesure en spectroscopie infrarouge

Il existe trois techniques de mesure fréquente qui peuvent être utilisées lors de la spectroscopie IRTF : transmission, réflexion totale atténuée (ATR) et réflexion. Bien que toutes les techniques reposent sur la théorie sous-jacente de la spectroscopie IRTF, chaque technique utilise un processus légèrement différent pour analyser l'échantillon et convient à des applications différentes [36].

La Diffraction des Rayons X (DRX) :

La Diffraction des Rayons X (DRX ou XRD) est une technique utilisée en laboratoire pour étudier la structure des matériaux, qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Cette méthode consiste à diffuser des rayons X sur le matériau et à mesurer les angles de diffraction [37].

Principes et Applications

Lorsque des rayons X de longueur d'onde connue sont dirigés vers un échantillon cristallin, les rayons sont diffusés par les électrons des atomes. En raison de l'arrangement régulier des atomes dans un cristal, les rayons X diffusés interfèrent entre eux, produisant un motif de diffraction constitué de taches lumineuses appelées pics de Bragg ou réflexions. La position et l'intensité de ces pics sont déterminées par la structure cristalline, et leur analyse permet de révéler les propriétés du matériau [38].

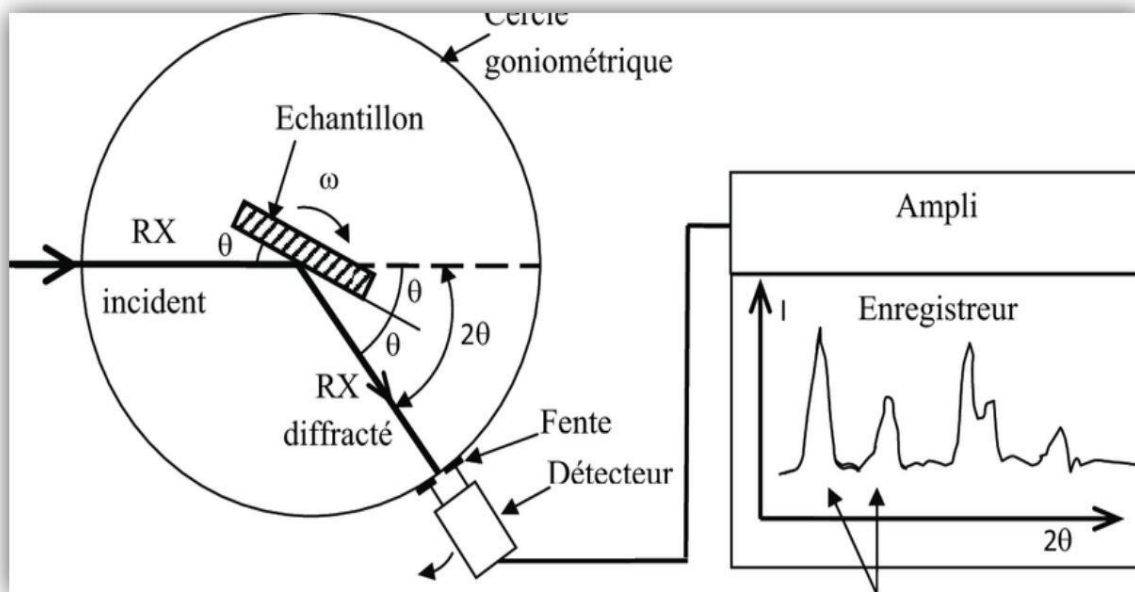


Figure II.5: Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg, diffraction de rayons par une famille de plans atomiques cristallins [39]

Application des nanoparticules d'oxyde de zinc

Test photocatalytique :

Définition

La photocatalyse est généralement définie comme la catalyse d'une réaction photochimique sur une surface solide, généralement un semi-conducteur (photocatalyseur). La photocatalyse est une technique prometteuse pour la biodégradation et le contrôle de la pollution [40]

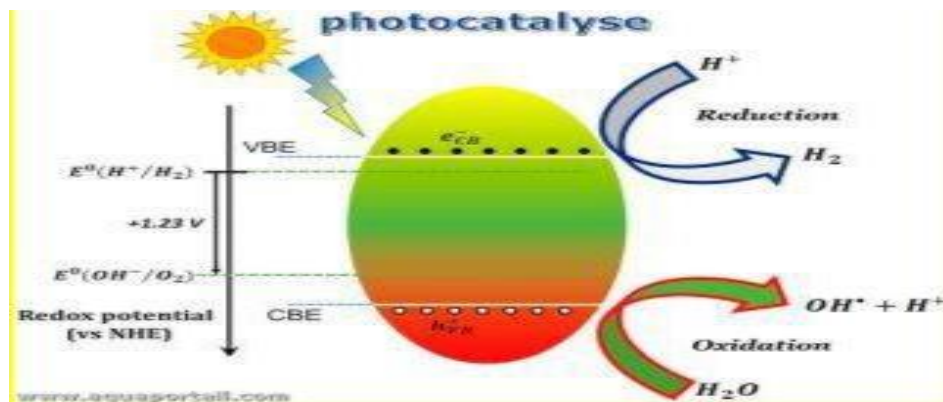


Figure II.6 : Schéma synoptique de photocatalyse [40].

Le principe de la photocatalyse :

Lorsqu'un photon de lumière percute le matériau, il crée un électron et un « trou » qui migrent vers la surface pour provoquer des réactions d'oxydation, dégradant les polluants chimiques et biologiques par photo-oxydation [41]

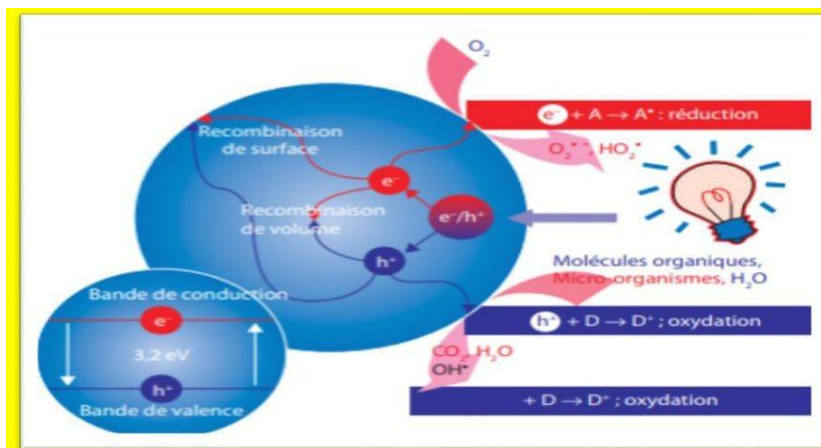


Figure II.7: Schéma de principe de photocatalyse [41].

la lumière du soleil (La photo dégradation):

En raison de l'absence de photocatalyse, nous l'avons compensé par la lumière du soleil Figure II.8.

La **photodégradation** est la dégradation d'une molécule dégradable par absorption de photons issus de la lumière du soleil avec le rayonnement infrarouge, la lumière visible et la lumière ultraviolette. Cependant, d'autres formes de rayonnement électromagnétique peuvent provoquer une photodégradation. La photodégradation est la voie de dégradation dominante dans l'atmosphère. L'exposition à la lumière provoque une photodégradation et une dégradation photo oxydante [42]



Figure II.8: la lumière du soleil [43]

Photo-catalyseurs :

L'évaluation des propriétés photocatalyse se fait par l'utilisation des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode biologique comme catalyseur. Ces derniers ont été utilisés pour la dégradation de bleu de méthylène qui est considéré comme un polluant.

Type d'irradiation utilisé :

Dans cette étude nous allons utiliser une source d'irradiation naturelle. Le rayonnement solaire reçu par la terre est un rayonnement électromagnétique composé essentiellement : d'ultraviolet (UV) [200 – 400 nm], de visible (vis) [400 – 800 nm] et d'infrarouge (IR) [800– 1400 nm].

Préparation de colorant bleu de méthylène :

Le polluant étudié est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène ou Chlorure de Méthylthioninium. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Nous mélangeons et bien agitions les cristaux et le liquide jusqu'à dissolution complète des cristaux



Figure II.9 : Préparation de colorant bleu de méthylène

Facteurs influençant la photo catalyse

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photo catalytique de composés organiques en solution aqueuse :

- ✚ la masse de catalyseur mise en jeu
- ✚ la longueur d'onde et rayonnement lumineux
- ✚ l'intensité du rayonnement lumineux
- ✚ la concentration initiale en polluant
- ✚ la température de la solution

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photo catalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés par l'effet de masse de catalyseur, concentration de polluant et pH de polluant.

Effet de masse de catalyseur

Dans cette expérience trois masses différentes de nanoparticules préparées (NPs) 20, 40 et 60 mg ont été ajoutées à 20 ml de solution de bleu de méthylène à une concentration de 10^{-5} mol/L. La suspension (PBM, NPS) obtenue est bien agitée. Nous l'exposons à la lumière du soleil jusqu'à la dégradation. La durée de dégradation photocatalytique est 240 min (4H). Des échantillons de 3 ml sont prélevés tous les 30 mn. Ces prélèvements contenant de la poudre des NPS sont centrifugés. La solution extraite est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre pour absorber le rayonnement ultraviolet dans la plage [200-800].

❖ il est important de noter que tous les expériences ont été réalisées à pH neutre et à température ambiante.



Le pourcentage de dégradation du colorant a été estimé par la formule suivante:

$$\% \text{ Décoloration} = 100 \times (C_0 - C) / C$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution de colorant et

C est la concentration de la solution du colorant après dégradation photocatalytique

Différent de concentrations :

Quatre concentrations ont été utilisées ($5 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} mol /L). Une masse constante de 60 mg a été ajoutée à 20 ml de solution de bleu de méthylène à différentes concentrations. La suspension (PBM, NPS) obtenue est bien agitée. La réaction de dégradation est réalisée comme celle décrite en paragraphe précédente

Différent de pH :

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10). Pour ajuster le pH de la solution de bleu de méthylène, on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 .
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH
- Une solution de HCl

La réaction de dégradation est réalisée comme celle décrite en paragraphe précédente

CHAPITRE III : RESULTATS & DISCUSSION

Introduction :

Dans cette section, nous abordons la discussion des résultats issus de la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées via une méthode respectueuse de l'environnement. Les conclusions de cette étude peuvent être interprétées selon divers angles. De plus, nous avons évalué l'efficacité de ces nanoparticules à travers des tests d'activité antibactérienne et photocatalytique.

Préparation du l'extrait :

Après les étapes d'extraction de la matière végétale, nous obtenons une solution concentrée de couleur marron foncé qui contient une quantité abondante des polyphénoles. Plus la masse de la plante est grande, plus la concentration de l'extrait est élevée. Le résultat est expliqué dans la

Figure III.1.



Figure III.1 : Extrait de la plante.

III 3.Préparation des nanoparticules :

Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc :

Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les groupements fonctionnels qui constituent l'échantillon a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le spectre IRTF de l'échantillon a été collecté à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinité, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse a été faite sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélangés avec une poudre de bromure de potassium (KBr).

Spectroscopie IR est analyser différents types de groupement fonctionnel et des liaisons dans le spectre nous avons le groupe caractéristique de la liaison O-H (3225.93 cm^{-1}) c'est une bande caractéristique pour les polyphénols, une bande intense et large de groupement alcool et vers (1620.31 cm^{-1}), C=O, (1099.9 cm^{-1}) est due à l'étirement du C-O, vers (2190.93 cm^{-1}). La confirmation de la biosynthèse des NPs de ZnO est due à l'apparition d'une bande intense vers 645 cm^{-1} par ce que d'après la littérature la formation des ZnO apparait généralement entre 400 et 800 cm^{-1}

Figure III.2 : Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc par FTIR.

III.3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui nous a permis d'identifier les différentes phases cristallines des matériaux. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$

du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Le diffractogramme a été enregistré de 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont confirmés par la microscopie électronique à balayage.

Le spectre de diffraction de rayon X de l'échantillon ZnO pur est représenté sur **la figure III.3** Les pics de diffraction à $2\theta = 32.31^\circ, 34.90^\circ, 36.09^\circ, 47.36^\circ, 56.48^\circ, 64.70^\circ, 66.23^\circ$, sont attribués respectivement aux plans cristallins suivants: (100), (002),(101), (102), (110), (103). Ces plans correspondent aux plans cristallins de la structure hexagonale Wurtzite.

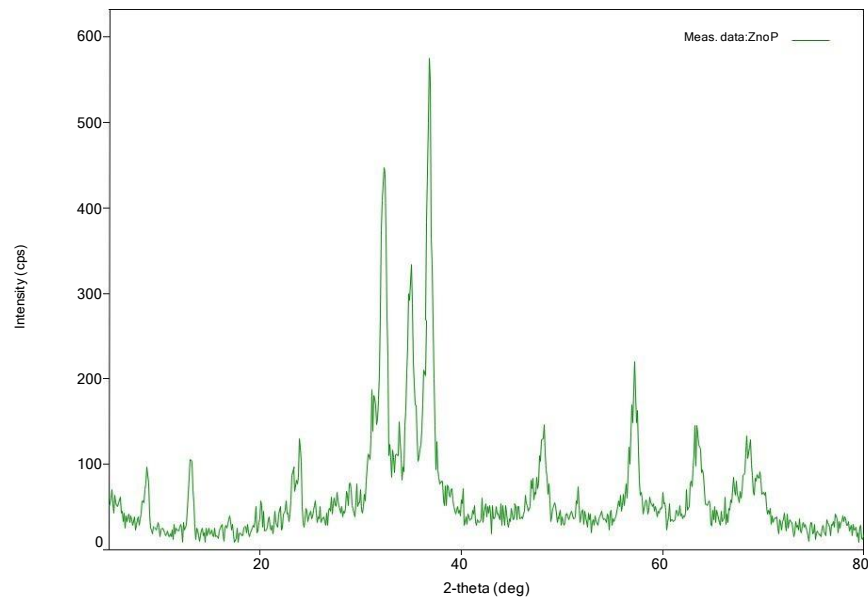


Figure III.3 : Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).

Dégradation de bleu méthylène :

La photodégradation de bleu méthylène :

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 10h et 15h 30min. Le protocole expérimentale consiste à introduire un volume précis d'une solution fraîchement préparée du colorant [BM]= 10^{-5} M, avec la masse adéquate du catalyseur en poudre dans un bécher. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à atteindre l'équilibre

30 min. La solution est ensuite exposée directement au soleil, toujours sous agitation. Après chaque laps de temps déterminé de 15 min, nous prélevons un échantillon de la solution.

Courbes d'étalonnages

La solution aqueuse du colorant MB, a été préparée par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. (La Figure III. 4) représente la courbe d'étalonnage de BM. A partir de ces résultats on peut conclure que la loi Beer–Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

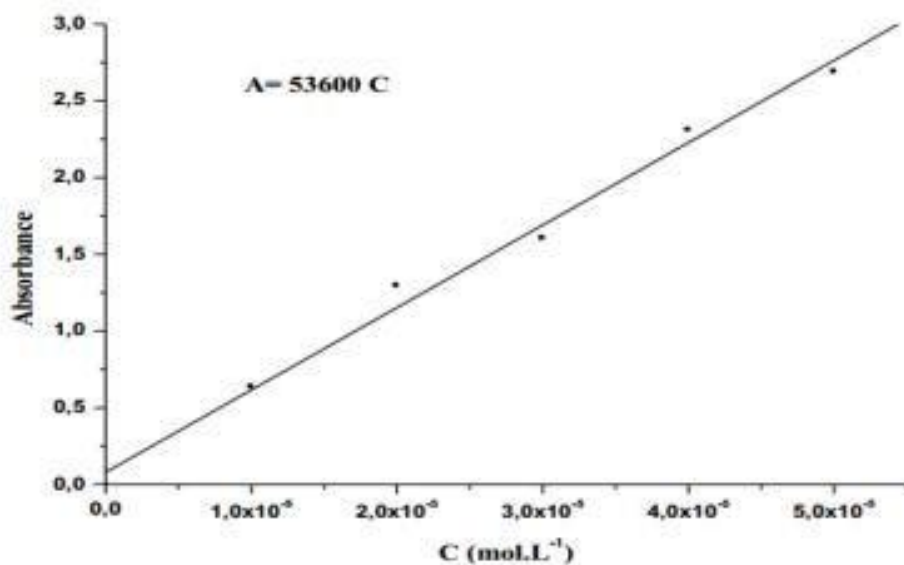


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage

Figure III.4 : La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc nous pouvons dire que la loi de Beer –Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

Spectre d'absorption UV-Visible de BM :

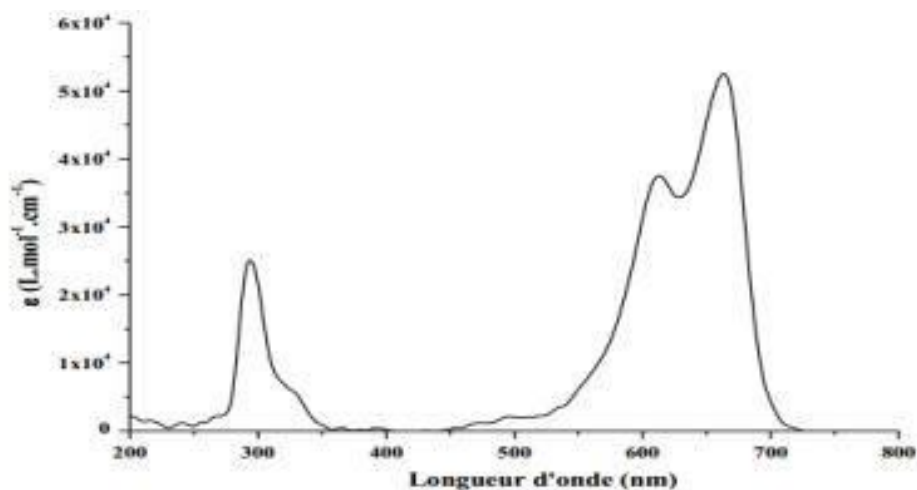


Figure III.5 : Le spectre UV du colorant de bleu de méthylène à 664 nm, longueur d'onde maximale.

Dégradation de bleu méthylène par différent masse :

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 10h et 15h 30min. Le protocole expérimentale consiste à introduire un volume précis d'une solution fraîchement préparée du colorant [BM]= 10^{-5} M, avec la masse adéquate du catalyseur en poudre dans un bécher. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à atteindre l'équilibre 30min. La solution est ensuite exposée directement au soleil, toujours sous agitation. Après chaque laps de temps déterminé de 15min, nous prélevons un échantillon de la solution.

Dans un premier temps, nous avons étudié la photo-dégradation du bleu de méthylène par les de en fonction de masse de **La figure III.6** montre l'absorption de couleur de bleu de methylène

Une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité de Photo-catalyseur (20 mg, 40 mg, 60 mg).

Dans la masse (60) mg, nous remarquons une décoloration complète et rapide du colorant (BM) par rapport au d'autre masse, avec un pourcentage d'adsorption 95% au cours de 120 min.

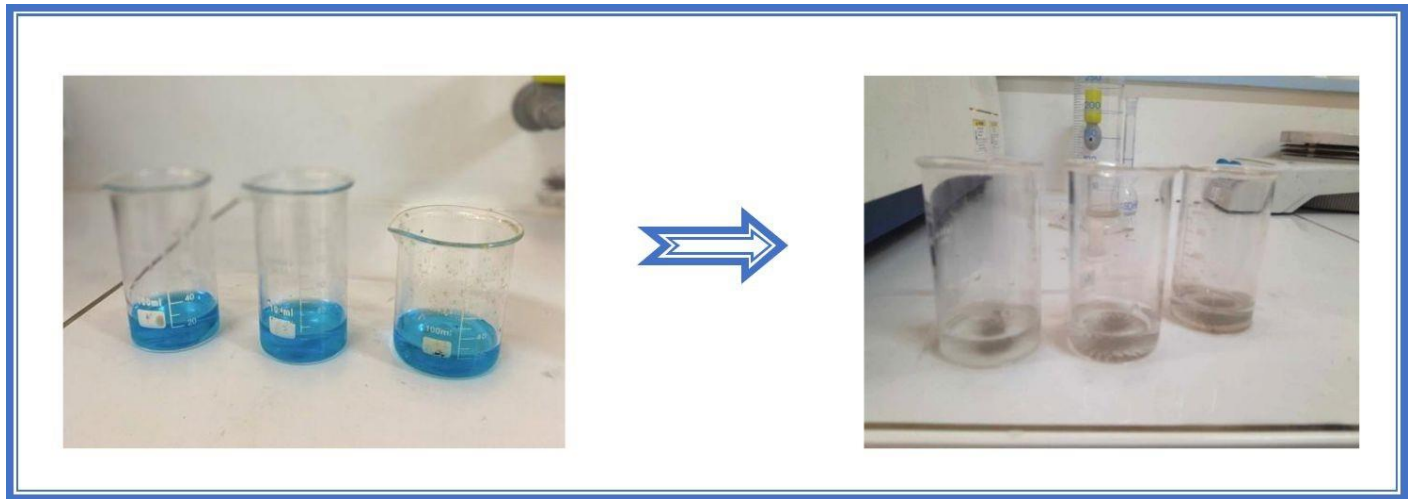


Figure III.6 : La photodégradation de bleu méthylène en fonction de masse des nanoparticules.

Les courbes de la figure représentent le pourcentage de dégradation en fonction du temps pour différentes masse de ZnO .Ces dernières montrent que le taux de dégradation du colorant étudié (bleu de méthylène) augment avec l'augmentation de la quantité de ZnO.

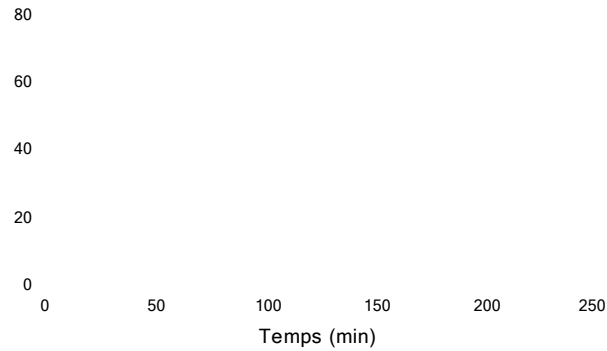


Figure III.7 : courbe de Dégradation de bleu méthylène par différente masse

III.5.1. Etude cinétique de la photodégradation en fonction de masse de ZnO

L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base d'une manière globale sur l'étude de l'effet de plusieurs facteurs sur le taux d'avancement d'une réaction. Dans notre cas, une étude préalable de l'effet de la variation de la masse de ZnO, sur le taux de décoloration des solutions

La Figure III.8 illustre le tracé de $\ln (A_0/A_t)$ en fonction du temps pour différentes masses.

50 100 150 200 250
time(min)

Figure III.8 : Cinétique de photodégradation de différentes masses de ZnO en fonction du temps.

La courbe $\ln (A_t/A_o)$ en fonction du temps est linéaire et permet de calculer la constante de vitesse apparente, $k_{app} = 0,047 \text{ min}^{-1}$ (60mg), cette valeur est supérieur à celles obtenues par les masses 20 mg et 40 mg $k_{app}=0,035$ et 0.027 min^{-1}

Dégradation de bleu méthylène par différent concentration :

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de ce procédé. Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène (BM) de 10^{-4} , 10^{-5} , $5*10^{-5}$ et $8*10^{-5}$ mg/L, en fixant les autres paramètres (pH =7, et à température ambiante). Les résultats représentés sur **la figure III.9** montrent que le processus de dégradation du colorant est nettement ralenti lorsque sa concentration initiale concentration augmente.

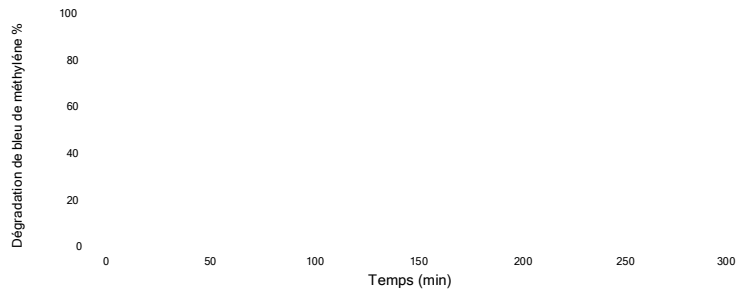


Figure III.9 : Les courbes Dégradation de bleu méthylène par différent concentration.

Les courbes représentent la dégradation du méthylène à différentes temps concentrations en fonctions de : Après avoir exposé les échantillons à la lumière du soleil (270 minutes), pendant une longue période de nous avons remarqué la que dégradation du rapidement avec la bleu de méthylène augmente diminution de la concentration du bleu de méthylène.

III.6.1. Cinétique de dégradation

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale. **La Figure 10** représente la cinétique de photodégradation de différentes concentrations de bleu de méthylène en fonction du temps.

$\ln (A_t/A_0)$

40 60 80 100 120 140 160 180 200
time (min)

Figure III.10 : Cinétique de photodégradation de différentes concentrations du bleu de méthylène en fonction du temps.

A partir des résultats de l'analyse Cinétique de dégradation des solutions de colorant, une relation linéaire est observée en utilisant l'expression de vitesse du premier ordre, qui est dans sa formule linéaire est donnée par :

$$\ln (A_t / A_0) = k t$$

Les résultats obtenus montrent que plus la concentration en polluant n'est importante, plus le temps nécessaire à leur disparition n'est long.

III.7. Dégradation de bleu méthylène par différent pH :

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 2 à 11 pour une concentration initiale en colorant de 60 mg/l. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1N) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

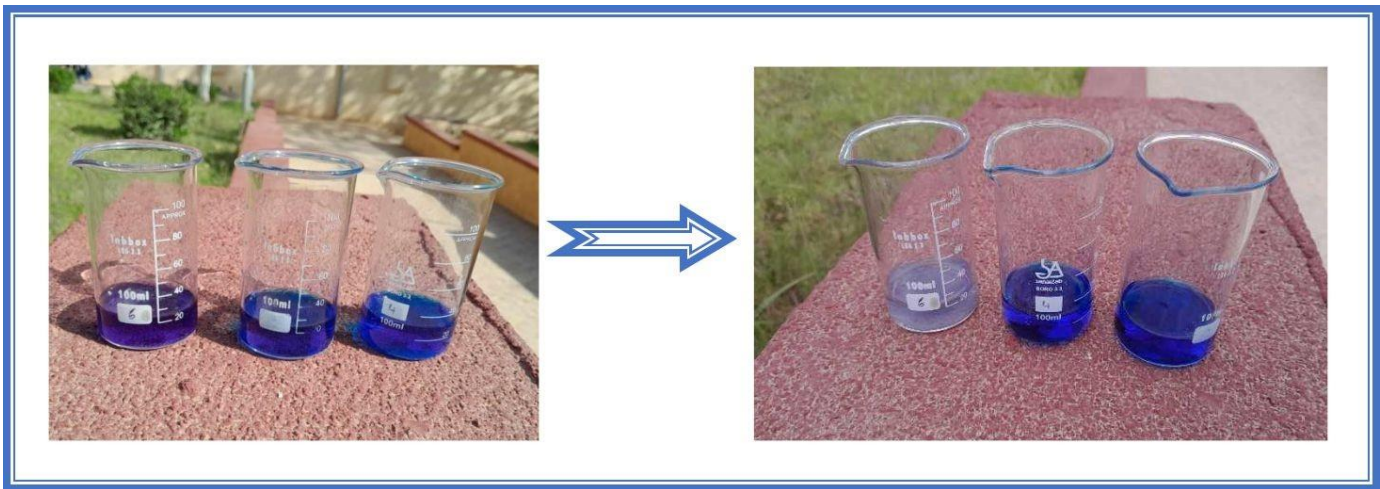


Figure III.11 : Dégradation de bleu méthylène par différent pH.

III.8. Activité antibactérienne :

Principe :

Les nanoparticules de ZnO peuvent être choisies comme matériau antibactérien en raison de leurs propriétés supérieures, telles qu'une surface spécifique élevée et une forte activité de blocage d'un large éventail d'agents pathogènes. Les principaux mécanismes de toxicité antibactérienne des NP de ZnO étaient basés sur leur capacité à induire une production excessive de ROS, tels que l'anion superoxyde, les radicaux hydroxyles et la production de peroxyde d'hydrogène. L'activité antibactérienne peut impliquer l'accumulation de NP de ZnO dans la membrane externe ou le cytoplasme des cellules bactériennes et déclencher la libération de Zn^{2+} , ce qui entraînerait la désintégration de la membrane des cellules bactériennes, la détérioration des protéines membranaires et l'instabilité génomique, aboutissant à la mort des cellules bactériennes [44].

Protocole expérimental :

Nous avons utilisé cette méthode en premier lieu pour réaliser un screening de la sensibilité antibactérienne aux nanoparticules. Pour ces tests, nous utilisons les NPs en suspension, et donc sous une forme amorphe [45].

1. Mettre la gélose Muller-Hinton dans un bain marie.

2. Ensemencement du milieu Muller Hinton par écouvillonnage dans les boîtes pétris, et laisser-le refroidir avant utilisation.
3. Chaque boîte de Pétri possède 3 puits, on dépose dans les puits les échantillons de l'inoculum de la suspension bactérienne.
4. prendre quelques milli gram de poudre synthétisée (NPs de ZnO) et le mettre sur les bactéries dans le centre de pétri.
5. Incubation à 37 °C pendant 24 h dans l'étuve.
6. Apparition des zones d'inhibition.
7. Mesurer le diamètre des zones d'inhibition.

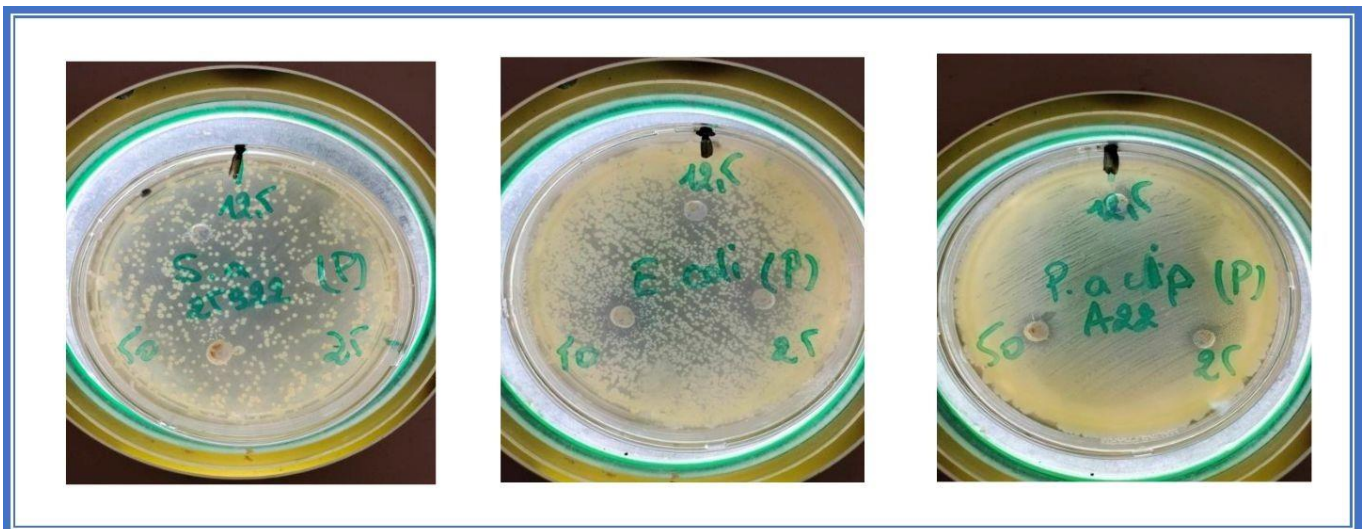
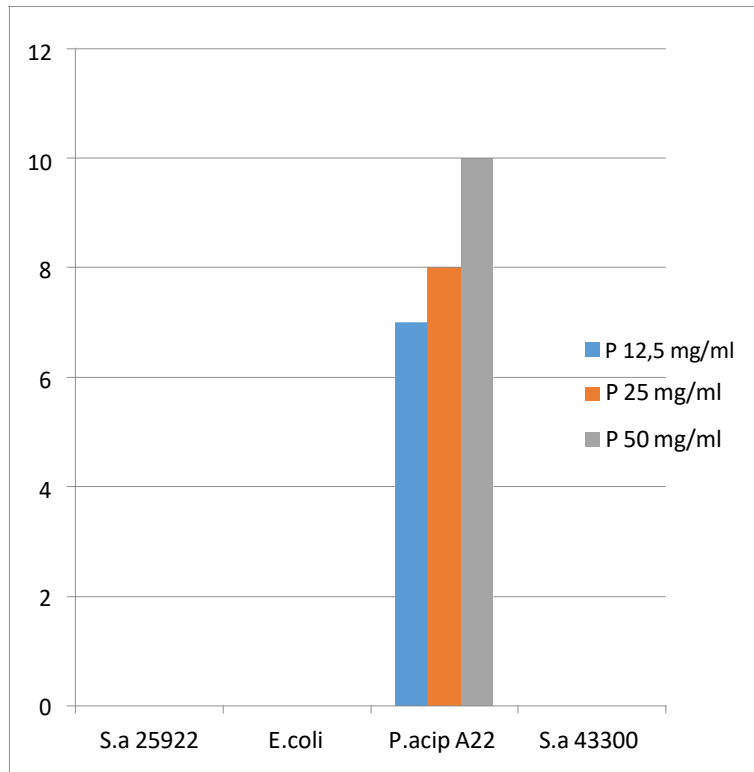


Figure III.12 : Images photographiques montrant les zones d'inhibitions produites par des Poudres synthétisées.



Histogramme 01 : Résultats de l'activité antibactérienne

Résultats :

Les résultats obtenus dans l'Histogramme ci-dessus montrent que la sensibilité microbienne des nanoparticules de ZnO varie selon leurs concentrations et les espèces microbiennes.

Les NPs de ZnO agissent différemment sur les souches testées. Leur action est variable, elle est nulle sur *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* résistante à la méticilline pour toutes les concentrations testées. En outre, Elles ont un effet considérable contre la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (10 mm) 50 mg/ml.

Conclusion Générale

Notre but principal est de développer et d'étudier les propriétés structurales de nanopoudres de ZnO pures issues de la plante de *Portulacacée Oleracea* L et de les appliquer dans la dégradation du bleu de méthylène (utilisé comme colorant dans l'industrie textile). Le substrat de ce mémoire est basé sur la synthèse des NPs par méthode verte non toxique à haute rendement et respectueux d'environnement et d'étudier leurs activité photocatalytique et antibactérienne, Cela aide à lutter contre la pollution de l'eau et la Propagation des bactéries.

Parmi les différentes techniques de caractérisation, l'étude des spectres infrarouges obtenus par IRTF pour déterminer les bandes caractéristiques présentes dans une molécule où la plus grande utilisation de la spectrométrie infrarouge est que l'instrument fournit des informations structurales sur la présence de certains groupes fonctionnels présents dans l'échantillon, aussi DRX qui nous a permis d'identifier les différences phases cristalline des matériaux

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les considérations suivantes :

- Les meilleurs rendements de dégradation sont obtenus en présence de faibles concentrations en bleu de méthylène puisque le rendement passe de 48.63% à 98.32 %

L'utilisation du procédé photocatalytique en présence de ZnO est donc une méthode adaptée à la dégradation de polluants organiques présents en faibles concentrations dans les solutions aqueuses.

- Le taux de dégradation du bleu de méthylène (BM) croît avec l'augmentation de la masse en ZnO jusqu'à une valeur de 60 mg.
- la cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, a montré que la vitesse de dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante.

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية بالاعتماد على المستخلص المائي لأوراق نبات يستخدم في الجزائر. تم تمت دراسة تأثير بعض عوامل التشغيل مثل التركيز IRTF، XRD تشخيص جزيئات أكسيد الزنك النانوية المحضرة بتقنيات مختلفة: الأولي للملوث، ودرجة الحموضة وجرعة أكسيد الزنك على التحلل الضوئي لبروميد الميثيل. تم اختبار المركب عن طريق اختبارات

التحلل الضوئي IRTF، XRD الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية، أكسيد الزنك،

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des nanoparticules de ZnO à base d'extrait aqueux des feuilles d'une plante utilisé en Algérie. Les nanoparticules de ZnO préparés ont été caractérisées par différentes techniques : DRX, IRTF. L'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du polluant, le pH et la dose de ZnO sur la dégradation photocatalytique du BM a été étudiée. Le composé a été testé par des tests antibactériens.

Les résultats fournissent une compréhension globale de la fabrication des nanoparticules grâce à des méthodes de synthèse moins coûteuses et à des considérations positives pour l'environnement et les humains.

Mots clé : nanoparticules, ZnO, DRX, IRTF, la dégradation photocatalytique.

Abstract

In this work, we prepared ZnO nanoparticles based on aqueous extract of the leaves of a plant techniques: different by characterized were nanoparticles ZnO prepared The in Algeria. used DRX, IRTF. The influence of some operating parameters such as the initial concentration of the pollutant, pH and ZnO dose on the photocatalytic degradation of MB was studied. The compound was tested by antibacterial tests.

The results provide a comprehensive understanding of the manufacture of nanoparticles through less expensive synthesis methods and positive considerations for the environment and humans. Keywords: nanoparticles, ZnO, DRX, IRTF, photocatalytic degradation.